ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

SECHSUNDNEUNZIGSTER BAND

MIT 35 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1934

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Alten, F., Weiland, H. und **Knippenberg, E.,** Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin 91

D'Ans, J., Beispiele zur Anwendung von Komplexbildnern und von Puffersubstanzen bei jodometrischen Bestimmungen 1

Balarew, D., Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme (mit 8 Abbildungen) 81

Beutelspacher, H., Methode zur schnellen Bestimmung geringer Calciummengen in Bodenlösungen 161

Dick, J. und **Rudner, A.,** Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Magnesiums als $MgNH_4AsO_4 . 6 H_2O$ 245

Dubský, J. V. und **Okáč, A.,** Qualitativer Nachweis des Wismuts mit schwefelhaltigen organischen Reagenzien. I. Mitteilung. Nachweis mit Dimercaptothiodiazol 267

Dubský, J. V. und **Trtílek, J.,** Qualitativer Nachweis des Wismuts mit schwefelhaltigen organischen Reagenzien. II. Mitteilung: Nachweis mit Phenyldithiobiazolonsulfhydrat 412

Eichler, H., Der Nachweis der Nitrate, Nitrite und der Nitrosylschwefelsäure durch Bildung von Resorufin, Orcirufin und Indophenolen 17

Eichler, H., Der Nachweis des Nitrobenzols und des Phenols durch Resorufinbildung 21

Eichler, H., Der Nachweis von Kationen durch Resorufin 22

Eichler, H., Der Nachweis der Hydrosulfite (Sulfoxylate), Eisen(2)-salze, Hypochlorite und Bichromate durch Resorufin 98

Eichler, H., Der Nachweis der Nitrite mit Magdalarot 99

Engel, Horst, Zur Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege (mit 1 Abbildung) 319

Feinberg, S., Eine neue colorimetrische Bleibestimmungsmethode. . . 415

Fuchs, P., Richtige Herstellung und Behandlung des Bunsenschen Bürettenverschlusses 101

Funk, H. und **Demmel, M.,** Über die quantitative Bestimmung einiger Metalle mittels Anthranilsäure. III. Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Mangans 385

von der Heide, R. jun., Ein neues colorimetrisches Stickstoffbestimmungsverfahren für Reihenuntersuchungen 7

Hiltner, W., Über Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichselektroden 193

Hölscher, F., Argentometrische Halbmikro-Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen 308

Komarowsky, A. S., Filonowa, Wera Feodorowna und **Korenman, I. M.,** Über die Anwendung von Chloramin (p-Toluolsulfochloramin-Natrium) in der Maßanalyse 321

Komarowsky, A. S. und **Poluektow, N. S.,** Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Kupfer 23

Seite

Krügel, C. und **Retter, A.**, Die Bestimmung des Kalis in sulfathaltigen Mischdüngern 314

Mayr, C., Über die Fällungsbedingungen von Zinksulfid und Aluminiumhydroxyd und über ein Verfahren der gravimetrischen Trennung des Zinks von Aluminium 273

Mika, J., Bemerkungen über die Verwendung des Gebrauchstiters (mit 3 Abbildungen) 401

Mohler, H. und **Almasy, F.**, Spektrophotometrischer Nachweis von Diacetyl (mit 1 Abbildung) 399

Müller, Erich und **Mehlhorn, K.**, Die Anwendung des potentiabildenden Systems Metall/Metall-Anion für die potentiometrische Maßanalyse (mit 1 Abbildung) 173

Neumann, W., Beiträge zur colorimetrischen p_H-Bestimmung bei höheren Temperaturen (mit 1 Abbildung) 175

Pirtea, Th. I., Methode zur indirekten Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren 263

Plücker, W. und **Keilholz, W.**, Bestimmung der Chlorogensäure nach H. Jurany 249

Rakett, H., Notiz über Kupfersalzperlen 192

Rosanow, S. N. und **Kasarinowa, Walentina Alexandrowna**, Colorimetrische Bestimmung von Kalium 26

Schäfer, H., Neuer Analysentrichter mit hoher Filtriergeschwindigkeit (mit 3 Abbildungen) 305

Schoeller, W. R., Zum Nachweis kleiner Mengen von Tantal und Niob 252

Schulek, E. und **Floderer, St.**, Bestimmung des Quecksilbergehaltes von arzneilichen Quecksilberpräparaten. Trennung des Quecksilbers vom Wismut (mit 2 Abbildungen) 389

Spacu, G. und **Murgulescu, I. G.**, Eine neue Methode für die potentiometrische Bestimmung der Mercurisalze (mit 1 Abbildung) . . . 109

Spacu, G. und **Spacu, P.**, Eine neue Methode zur gravimetrischen und volumetrischen Bestimmung des Quecksilbers 30

Spacu, G. und **Spacu, P.**, Eine neue potentiometrische Bestimmungsmethode der Mercurosalze (mit 1 Abbildung) 188

Spacu, G. und **Spacu, P.**, Eine indirekte Methode für die potentiometrische Bestimmung des Nickels 270

Ssakmin, P. K., Bemerkungen zur Analyse der Koksofengase (mit 2 Abbildungen) 104

Stschigol, M., Eine Trennungsreaktion für Quecksilber-Ion 328

Stschigol, M., Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Quecksilbers 330

Totoiescu, D., Über den Einfluß der Salpetersäure auf die Eisenbestimmung mit Kaliumpermanganat 183

Tschernichow, J. und **Guldina, E.**, Colorimetrische Bestimmung von Uran in uranarmen Erzen 257

Winkler, L. W., Halbmikro-Schnellverfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Magnesiums als $Mg(NH_4)PO_4 . 6\ H_2O$ oder als $Mg(NH_4)AsO_4 . 6\ H_2O$ 241

Seite

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von **H. Brückner. W. Forst. L. Fresenius. W. M. Hartmann. A. Schleicher.**

Spezifisches Gewicht (G. Scharffenberg. H. R. Brankstone, W. B. Gealy und W. O. Smith. R. Ruer und J. Kuschmann. H. Yagoda. W. Krätschmar) 34
Gasanalytische Methoden (K. Zepf und F. Vetter. M. D. Thomas. P. Schläpfer und C. Mosca. B. G. Šimek und Z. Beranek. J. St. Lewis. F. Paneth und W. D. Urry. P. Schuftan. J. Sameshima. M. Dubinin, S. Toropow und K. Tschmutow. G. R. Schultze und J. L. Wilson. G. R. Schultze. H. S. Booth und K. S. Willson) [mit 1 Abbildung] 36
Siedepunktsbestimmungen gesättigter Lösungen anorganischer Salze sowie von binären Gemischen derselben (E. Cornec und P. Klug) 43
Literatur (I. Koppel. M. Born. F. Sauter. H. Mark, H. Thirring, H. Hahn, G. Nöbeling und K. Menger. A. Haas. Ch. Dhéré. H. Neugebauer. P. Daure. W. Kordatzki. N. Bjerrum. W. Bader. W. Wunsch und H. Seebaum. F. Späte und R. Schmidt. H. Alber. R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Oltmanns und K. Schaum) 114
Maßanalyse (P. Bruère. R. Gille. L. P. Hammett und A. J. Deyrup. L. Rosenthaler. G. Calcagni und M. Sturnajolo. J. L. Meyer. B. Englund. P. S. Roller. J. N. Bronsted. K. Linderstrøm-Lang. A. Perret und A. M. Krawczynski. G. Batchelder und V. W. Meloche. S. Snyder. J. Fialkow und M. Stschigol. B. B. Owen. L. Wolf. A. Thiel und G. Coch. G. Marsh. T. Karantassis und L. Capatos. J. M. A. van Liempt. Fr. L. Hahn, R. Klockmann und R. Schulz. J. M. Olsen und F. Reimers. C. J. Schollenberger. R. T. Thomson. S. Saito. J. Trtilek. F. J. Garrick. A. J. Berry. L. Belladen und G. Piazza. F. Sierra und F. Burriel. F. Sierra. H. Wycis und G. W. Bennett. Z. Ernst. K. Hickman und C. R. Sanford. J. Lindner. G. Bruhns) 118
Elektro-Capillaranalyse (W. Kopaczewski und W. Szukiewicz. W. Kopaczewski und M. Rosnowski. W. Arciszewski, E. Czarnecki, W. Kopaczewski und W. Szukiewicz. L. Vitali) [mit 1 Abbildung] 274
Methode zur Verfolgung von chemischen Vorgängen usw. in nichtwäßrigen Lösungen (A. Chrétien. A. Chrétien und P. Laurent) 333
Graphische Methode zur Vorausbestimmung des Siedepunktes bei wechselnden Drucken (E. Schlenker. E. R. Cox) 334
Colorimetrie (P. Woog und R. Sigwalt. R. H. Müller). . . . 334
Gasanalyse (W. H. Bennett. W. I. H. Moll und H. C. Burger. H. F. Mullikin. J. A. Campbell. J. H. Hibben. A. Beck. S. Pexton und W. K. Hutchison. K. A. Kobe und E. J. Arveson. Fr. Strieck. G. D. Harper. Ch. W. Wilson. W. Ackermann. O. Pfundt. Y. Kauko. W. Mc K. Martin und J. R. Green. M. Kleiber. H. Briese. E. Biesalski und H. Giehmann. M. Mugdan und J. Sixt. R. Ruyssen. N. Allen. G. Denigès. F. W. Horst. L. Benoist. H. Tramm und W. Grimme. P. Schuftan. H. Tropsch und R. Kassler. W. Deckert. M. Konschak. C. Aßmann. L. E. Karlsson. H. L. Cupples. W. Klempt und W. Riese. J. H. Bruun und M. M. Hicks-Bruun. E. C. Mathis) [mit 5 Abbildungen] 336

Seite

Qualitative und quantitative Spektralanalyse (O. Feußner. W. Gerlach und K. Ruthardt. V. M. Goldschmidt und Cl. Peters. R. Mannkopff und Cl. Peters. P. Lenard. Walther Gerlach und Else Riedl. G. Heyne. Th. A. Wright. R. Hultgren. W. Gerlach und Werner Gerlach. Cl. Peters. Else Riedl. A. Schleicher, J. Clermont und Nora Kaiser. E. Bayle und L. Amy. W. Späth. A. Czapek. E. Bayle, R. Fabre und H. George. W. Gerlach) 418

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von **D. Brzeziner. W. Dehio. W. Fischbach. L. Fresenius. W. Fresenius. M. Frommes. P. Haas. H. Hölemann.**

Literatur (P. Wenger und G. Gutzeit) 43

Qualitative Analyse (B. Tougarinoff. A. Soldi. L. Fernandez und U. Gatti. A. Sconzo. F. J. Welcher und H. T. Briscoe) 44

Nachweis der Salpetersäure als Fuchsin (G. G. Longinescu und Th. I. Pirtea) 49

Alkalicyanid (H. A. Pagel und W. Carlson. J. H. Roe) . . . 50

Literatur (P. Pascal. The Staff of the Research Laboratory of Hopkin & Williams Ltd.) 128

Anwendung von Dithizon (Hellmut Fischer. Hellmut Fischer und Grete Leopoldi. H. Wölbling und B. Steiger). . . . 128

Bor und Borsäure (W. W. Scott und Mitarbeiter. I. P. Alimarin und I. I. Romm. W. Mylius. V. Dimbleby. L. Malaprade und Schnoutka. Le Roy S. Weatherby und H. H. Chesny. J. A. M. van Liempt) 131

Bestimmung der Magnesia in Phosphatgesteinen (J. I. Hoffman) 135

Bestimmung des Kohlenstoffs in Wolframdrähten für Glühlampen (W. J. King). 137

Elektroanalyse (D. F. Calhane und C. M. Alber. J. Ludmila und B. G. Šimek. V. Kohlschütter und H. Schödl. P. Jacquet. M. Giordani. H. Kiyota. J. Guzmán. J. Guzmán und A. Rancaño. C. G. Donovan. B. Jones. M. G. Raeder und R. Höifors. L. Lucchi und A. Bartocci. W. Moldenhauer. N. Isgarischew und A. F. Prede. G. Illari. G. Damany. J. Heyrovský. D. Ilkovič und G. Semerano. I. Šlendyk. G. Devoto und A. Ratti. H. Mandai. S. Zeltzer. G. Kimura. D. Ilkovič. M. Tokuoka. J. Heyrovský und I. Smolér. R. Brdička. A. Schleicher) 193

Edelmetalle (F. Feigl und P. Krumholz. W. E. John und E. Beyers. E. O. Swjaginzew) 209

Kobalt und Nickel (A. Chiarottino. S. J. Jindal. G. Denigès) 210

Fluor (N. Allen und N. H. Furman. E. Krause und R. Becker. P. Pfeiffer und K. Schnurmann. E. Krause. R. F. Chambers und Ph. C. Scherer. W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell. H. H. Willard und O. B. Winter. E. Deladrier. F. Pavelka. F. Feigl. J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell. D. S. Reynolds, W. H. Roß und K. D. Jacob. O. B. Winter und Lillian Butler. F. J. Frere. G. Batchelder und V. W. Meloche. I. Tananaeff. H. Flisik. E. C. Roper und E. B. R. Prideaux. P. Drawe. W. Rehwinkel. L. Duparc, P. Wenger und G. Graz) 211

Einfluß von Ammonchlorid auf die Vollständigkeit der Fällung mit Schwefelwasserstoff (L. Lehrman) 276

Seite

Trennung der Metalle der Kupfergruppe (C. Candea und L. I. Sauciuc) 276
Qualitative Trennung von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt (Lemarchands) 276
Aluminiumreaktion mit Kobalt auf trockenem Weg (C. Otto) . . 276
Prüfung von Magnesiumsalzen auf Schwermetalle (G. Kogan) . . 277
Reagens auf Alkalimetalle (Y. Volmar und M. Leber) 277
Neutralisieren von Lösungen (L. Rosenthaler) 277
Löslichkeit des Chlor- und Bromsilbers in Kaliumrhodanidlösung (K. Scheringa. J. M. Kolthoff) 277
Stickoxyde (L. W. Marrison) 278
Nachweis von Persulfaten (G. Denigès) 278
Überführung von Blausäure in Rhodanid (L. Rosenthaler) . . 278
Organische Reagenzien in der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe (G. Denigès. Ch. C. Fulton. L. Thiébaut. T. Pavolini. Ed. C. Righellato. L. Rosenthaler) 278
Zinn (J. A. Scherrer. W. Keller. H. J. Frensh und T. G. Digges. Franz Fischer und K. Thiele. B. S. Evans) 280
Zirkonium (St. G. Simpson und W. C. Schumb. A. A. Blair. O. Bauer und E. Deiß) 289
Mikroanalyse (F. Feigl. F. Feigl, F. Deutsch, E. Fränkel und F. Heysnar. E. Abel. C. van Zijp. P. Rây und P. B. Sarkar. F. Feigl und F. Pavelka. P. Rây. L. Rosenthaler. J. Winckelmann. G. Denigès. A. S. Komarowsky und S. M. Korenmann. E. Kronmann und N. Berkmann. H. S. Booth und S. G. Frary. E. M. Chamot und Mason. F. Feigl und E. Fränkel. L. L. de Koninck. J. Kisser und K. Lettmayr. E. Wiesenberger. F. Emich. J. Donau. B. V. J. Cuvelier. S. K. Tschirkow. Wilhelm Ostwald. J. Mika. J. V. Dubský und J. Trtílek. J. V. Dubský und E. Hauer. K. Schwarz. Friedrich Müller und K. Geißler. R. Strebinger und H. Holzer. A. Krogh und P. Brandt Rehberg. M. Nicloux. F. E. Blacet und P. A. Leighton. H. Roth. M. Haitinger, F. Feigl und A. Simon. R. Robl. Ed. Haschek und M. Haitinger. M. Haitinger. König und Dieterici. F. Exner. W. Kuntara. H. Schmalfuß, Helene Barthmeyer und H. Schaake. P. N. Schürhoff. S. Lakshminarayan und U. M. Nayak. A. Wasitzky. G. Gorbach. E. Eigenberger. F. Vetter. A. Rieche. W. M. Sperry. M. N. Gavrilesco. J. F. Mc Clendon. Fr. Hecht und W. Reich-Rohrwig. C. Urbach. H. Klut. L. W. Winkler. P. L. Kirk und E. G. Moberg. P. L. Kirk und C. L. A. Schmidt. Hans Müller. F. Ruttner. K. L. Maljaroff und W. B. Matskiewitsch. H. Hetterich. F. Feigl und P. Krumholz. Fr. L. Hahn und G. Leimbach. W. Scholz. Th. von Fellenberg. K. Kürschner und A. Hanak. J. Bürgi) [mit 3 Abbildungen] 346
Verwendung von Oxychinolinabkömmlingen als Reagenzien (R. Berg. R. Berg und H. Küstenmacher. G. Gutzeit und R. Monnier) 433
Quecksilber (R. Robinson. H. B. Dunnicliff und H. D. Suri. E. Knecht und Eva Hibbert. A. Stock, H. Lux, F. Cucuel und H. Köhle. B. W. Nordlander. J. A. Turner) 436
Stickstoffverbindungen (I. Stone. A. Coquillat, E. v. Migray. M. Scholtz. R. D. Cool und J. H. Yoe. J. S. Laird und

Seite

T. C. Simpson. M. L. Griffin. Sanin. Moir. A. W. Wellings. B. G. Simek. M. L. Tschepelewetzki und R. D. Fajn) . . 436

Selen und Tellur (V. Hovorka. W. Geilmann und Fr. W. Wrigge. V. Lenher. J. Jannek und J. Meyer. V. Lenher und D. P. Smith. W. Geilmann und F. Weibke. Chemikerfachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. E. Deiß. V. Lenher und C. H. Kao. H. D. Keith Drew und Ch. R. Porter) [mit 1 Abbildung] 447

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von **W. Fresenius. H. Stettiner.**

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Analytische Notizen (L. Rosenthaler) 291

Halogen- und Schwefelverbindungen (E. W. Alexejewski. I. W. Grote. H. W. Schwechten. Maria Maxim. R. W. Bost. J. O. Turner und R. D. Norton. J. R. Sampey und E. E. Reid. J. W. Kimball, R. L. Kramer und E. E. Reid. M. P. Matuszak. R. Fleming. E. Prshewalski und W. Peschkowa) 457

Verschiedene organische Verbindungen (L. Rosenthaler. Ch. S. Taylor. J. Sivadjian. G. Carrara. O. F. Lubatti. B. Müller. Stock und Monnier-Williams. R. P. Pr. Colmant. T. Reichstein) 460

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von **W. Dehio. L. Fresenius. W. Fresenius. R. Strohecker.**

Zuckerbestimmungen (P. Wukolow. A. Molhant. H. Main. Ch. F. Poe und F. G. Edson. L. S. Munson und P. H. Walker. T. Ugarte. G. L. Marsh und M. A. Joslyn. C. I. Kruisheer. A. H. Edwards und S. J. Osborn. Th. von Fellenberg und St. Krauze) 51

Zuckerbestimmungen (E. Beltran. J. Fiehe. C. E. Mallen. A. Classen und W. Löb. J. A. Ambler und J. B. Snyder. Ph. H. Moore, R. W. Lloyd und G. E. Burget. G. Bruhns. C. Brugeas. C. Luckow. B. A. Rubin. M. Schenk. R. Willstätter und L. Zechmeister. G. M. Kline und S. F. Acree. V. Estienne. R. H. King. F. W. Zerban und C. A. Gamble. Vl. Stanek und K. Sandera. J. H. Zisch. F. de Carli. E. Darmois und M. Murgier. C. I. Kruisheer. J. A. Ambler und S. Byall. S. Byall und J. A. Ambler. J. Pucherna. K. Sandera. V. Maštalíř. H. Buse. I. Lorge, L. Sattler und F. W. Zerban. E. W. Rice und P. Boleracki. L. Ekkert) 138

Stärke (A. P. Schulz und G. Steinhoff) 151

Literatur (A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans. K. Täufel. A. Bömer und R. Grau. R. Strohecker. A. Thiel. P. Hirsch. F. Löwe. H. Ley. F. Volbert. H. Freund. P. W. Danckwortt. C. Griebel. F. Dickens und F. Šimer. F. G. Benedict. E. Simonson und H. Hebestreit. Th. M. Carpenter. E. Abderhalden. K. Myrbäck und H. v. Euler. T. Thunberg. R. Weidenhagen. E. Schadendorff. Th. Koch und P. Schugt) 223

Seite

Grundlagen zur Errechnung von Lactose und Saccharose aus den Polarisationswerten (A. Rinck) 224

Untersuchung von Bier (Wanda Wlostowska. F. M. Wieninger. H. Siegfried. W. Schüler. R. Saar. H. Fink und R. Lechner. J. M. Guthrie und G. G. Philip. Fr. Emslander) 226

Untersuchung von Kaffee und Kaffee-Ersatzstoffen (C. Zäch. Verband deutscher Getreidekaffee-Fabrikanten. Th. Merl und M. Fraitzl. C. Griebel. W. Plücker und W. Keilholz. W. Hoepfner. C. I. Kruisheer. A. Pictet. E. Helberg. A. Juckenack. A. Hilger und K. Wimmer. H. Hawley. J. Ruffy) 229

Untersuchung von Kakao und Kakaoprodukten (Fr. Härtel, Fr. Härtel und F. Jaeger. V. Novák und K. Šandera. N. S. Gorjainowa. J. Fitelson. A. Rinck und H. Müller. H. M. Mason) 236

Unterschiede bei Verwendung von Dampf oder Äther zur Extraktion der flüchtigen Säuren aus bakteriologischen Medien (J. B. Mc Nair) 292

Bier und Brauereimaterialien (K. Kißkalt. Th. Hajek. H. Siegfried. K. Silbereisen) 293

Sprit- und Kunstessige (U. Pratolongo) 293

Untersuchung von Safran und Rhabarber im Woodschen Licht (A. Castiglioni) 294

Untersuchung von Käse (H. Hostettler. M. K. Zacherl und H. G. Krainick. E. Mameli und R. Cultrera. A. Chollet und A. Camus) 295

Unterscheidung von Lecithinpräparaten tierischer und pflanzlicher Herkunft (F. E. Nottbohm und F. Mayer) 463

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von **H. Brückner. W. Forst. K. Fresenius. L. Fresenius. F. Neumüller.**

Leder und Gerbereiprodukte (M. Bergmann. A. Küntzel. P. Chambard. A. Ewald. J. Wagner. W. Schindler. Th. Fasol. L. Baens und A. P. West. A. B. Schachkeldjan. P. Menaul. E. Goux. J. P. Berkmann. D. Burton. P. Vignon. W. R. Atkin und F. C. Thompson. S. Sjablitzki. J. H. Highberger und D. L. Yonel. L. Meunier und Khoa Le Viet. L. Meunier. F. Stather und R. Lauffmann. H. G. Bennett. M. Auerbach. O. Gerngroß und H. Herfeld. W. Appelius und R. Schmidt. A. Küntzel und B. Pototschnig. E. Stiasny. L. Chièsa. A. Boidin. Fuld-Grosz. Thomas-Weber. Löhlein-Volhard. E. Waldschmidt-Leitz. J. Schneider und A. Vlček. Cl. Fermi. E. Lenk. M. Bergmann und O. Dietsche. R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz. J. A. Wilson und H. B. Merrill) 56

Stickstoffbestimmung in Proteinen (R. Patton) 77

Internationale Regeln für die Untersuchung von Sämereien (L. Bussard) 151

Analyse von Pflanzenmaterial (S. A. Waksman und K. R. Stevens. A. Rippel, G. Behr und H. Wiangke. Pfeiffer und A. Rippel. R. R. Le G. Worsley und F. J. Nutman) 151

Zement und Mörtelmaterialien (S. Dickson. F. W. Meier. A. Steopoe. G. E. Bessey. C. Büttner. F. C. Lang und C. A. Hughes. L. Schuster. H. Vierheller. Haegermann) 155

Seite

Literatur (D. Holde. O. Kausch) 240
Chemischer Aufbau des Rotbuchenholzes (R. Runkel und G. Lange) 240
Literatur (K. Freudenberg. A. Tschirch und E. Stock. G. Klein) 297
Stickstoffbestimmung (J. Tennant, H. L. Harrel und A. Stull. M. F. Lauro. R. W. Gerdel. A. C. Sessions und Shive. H. A. J. Pieters und M. J. Mannens) 298
Rotenon (H. A. Jones. Tattersfield und Roach. E. P. Clark. H. A. Jones und C. M. Smith. H. E. Durham) 300
Korrosionserscheinungen im Innern von Warmwasserboilern und Rohrleitungen (P. Schläpfer) 464

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von **H. Brückner. W. Dehio.**

Untersuchung ätherischer Öle (P. Muller. T. G. Kowalew und W. W. Illarionow). 77
Wertbestimmung von 20 verschiedenen Handelssorten medizinischer Kohle und 11 Kohlepräparaten (Z. Bari) 79
Ätherische Öle der süßen Pomeranzen und Citronen (Y. R. Naves) 302
Formalin (O. Heim. J. Büchi). 304
Farbenreaktionen pharmazeutischer Präparate (B. Kisch. N. C. Borberg. J. Sivadjian. W. Schulemann, F. Schönhöfer und A. Wingler). 379
Gerbstoffbestimmung in Drogen (O. Linde und H. Teufer) . . 381
Organotherapeutische Präparate in den Arzneibüchern und ihre Untersuchungsmethoden (K. Neumayer) 383
Quantitative Fettbestimmung in Drogen (E. Glaser und A. Halberstam) 384

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von **W. Fresenius.**

Sichtbarmachung abgefeilter Prägungen bei Metallen (O. Mezger, B. Schöninger und E. Elben) 79

Beispiele zur Anwendung von Komplexbildnern und von Puffersubstanzen bei jodometrischen Bestimmungen.

Von

J. D'Ans.

[Eingegangen am 13. Oktober 1933.]

1. Die Titration von Chromat, Permanganat und Bromat neben dreiwertigem Eisen.
2. Die jodometrische Bestimmung von dreiwertigem Titan.
3. Die Bestimmung von Phenolen.

Viele Reaktionen, die bei jodometrischen Bestimmungen Anwendung finden, führen zu ausgesprochenen Gleichgewichtszuständen. In allen diesen Fällen ist es notwendig, durch geeignete Zusätze das Gleichgewicht möglichst weit einseitig zu verschieben. Abgesehen von den Fällen, bei denen man einfach eine Wirkung gemäß des Massenwirkungsgesetzes ausnutzt, wird man vielfach zwei Kunstgriffe anwenden können:

a) die Überführung eines Reaktionsteilnehmers oder eines Reaktionsproduktes in einen wenig dissoziierten Komplex,

b) die Innehaltung einer bestimmten günstigen Wasserstoff-Ionen-Konzentration im Reaktionsmedium, was am einfachsten durch Zusatz geeigneter Puffersubstanzen erreicht wird.

Für diese Fälle seien kleine Beispiele angeführt, die zwar an schon Bekanntes anknüpfen, aber vielleicht doch noch einiges Interesse finden werden.

Zu a) wird gezeigt, wie man Chromat, Permanganat und Bromat bei Anwesenheit von dreiwertigem Eisen jodometrisch glatt titrieren kann, wenn man das Eisen durch Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure komplex bindet. Es ist bekannt, daß dreiwertiges Eisen in saurer Lösung aus Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit setzt[1]), man kann daher zweiwertiges Eisen nur dann jodometrisch titrieren, wenn man das gebildete Ferrieisen[2]) z. B. in den angegebenen Komplex überführt.

---

[1]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System Nr. 59, S. 830, 839 (1932); J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, S. 405, 409 (1928).

[2]) Eine saure Ferrisalzlösung setzt aus Kaliumjodid sofort Jod in Freiheit fügt man aber zur gleichen Lösung erst Phosphat oder Pyrophosphat zu, so wird die nunmehr fast farblose Lösung auch bei einigem Stehen bei Gegenwart von Stärke nicht blau.

Denselben Kunstgriff kann man anwenden, um bei der jodometrischen Titration von Chromat, Permanganat oder Bromat einen Fehler durch anwesendes Eisen zu unterdrücken. Man setzt einfach zur angesäuerten Lösung Phosphorsäure, besser Pyrophosphorsäure oder deren Alkalisalze, in einem gehörigen Überschuß, dann das Jodkalium zu und titriert das ausgeschiedene Jod.

10,45 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung verbrauchten 10,44 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung, zugesetzt waren 10 *ccm* 0,1 n-Ferrisulfatlösung und 2 *ccm* konz. Pyrophosphorsäure.

10,0 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung verbrauchten 9,96 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung, die Zusätze waren dieselben wie oben.

Mit Mononatriumphosphat (etwa 4 *g*) erhält man analoge Ergebnisse. Die Entfärbung der Jodstärke ist scharf, der Endpunkt der Titration wird durch ein Nachbläuen nicht verwischt.

Je saurer die zu titrierenden Lösungen sind, desto größer muß der Zusatz an Komplexbildner sein. Es gibt sicher noch viele Fälle, bei denen dieser Kunstgriff nützlich sein kann, vielleicht z. B. bei der Analyse von Chromerzen oder Ferrochrom usw.

Als drittes Beispiel sei dessen Anwendung bei dem ausgezeichneten Verfahren von J. H. van der Meulen[1]) zur Bromidbestimmung angegeben. Dieses beruht darauf, daß man das Bromid mittels Hypochlorits zu Bromat oxydiert, das überschüssige Hypochlorit mit Formiat zerstört und das Bromat jodometrisch titriert. Auch hier wird jede Störung durch das Eisen vermieden, wenn man vor der Titration Pyrophosphat zusetzt.

Zu b). Die quantitative Oxydation des Bromids zu Bromat durch das Hypochlorit ist an eine bestimmte, kleine Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung gebunden. J. H. van der Meulen benutzt hierzu Borsäure oder Kohlendioxyd. Es ist gefunden worden, daß Mononatriumphosphat sich hierzu als Puffersubstanz noch besser eignet. Bei Anwesenheit von viel Calciumchlorid ist es dagegen notwendig, Dinatriumphosphat zu nehmen. Damit ist ganz kurz das erste Beispiel, das der zweiten Gruppe angehört, beschrieben worden. Gerade viele Umsetzungen mit den Halogenen, bezw. mit den Hypohalogeniten erweisen sich als in hohem Maß abhängig von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung. Dies ist auf den kleinen Dissoziationsgrad der unterhalogenigen Säuren zurückzuführen, so daß ihr Zustand in der Lösung sehr stark von der herrschenden Wasserstoff-Ionen-Konzentration abhängt, die aber gleichzeitig die Ausbildung des komplizierten Gleichgewichts

Halogen ⟶ Hypohalogenit (⟶ Halogenit) ⟶ Halogenat

bestimmt.

---

[1]) Chem. Weekbl. 28, 82, 239 (1931); vergl. diese Ztschrft. 91, 46 (1933).

Aber auch der Zustand der zu bestimmenden Substanz in der Lösung ist für den Verlauf der Reaktion nicht gleichgültig. Während man bei der Oxydation von Bromid zu Bromat wohl annehmen darf, daß das Hypohalogenitgleichgewicht im wesentlichen den Verlauf der Reaktion bestimmt, kann man beim folgenden Beispiel der jodometrischen Bestimmung des dreiwertigen Titans wohl annehmen, daß hierbei der Zustand des dreiwertigen Titans in der Lösung mit von maßgeblichem Einfluß ist. Hieran ist wohl auch das bekannteste diesbezügliche Beispiel, die Titration des dreiwertigen Arsens in bicarbonathaltiger Lösung, zu reihen.

Die Oxydation des dreiwertigen Titans durch Jod in saurer Lösung verläuft viel zu langsam. Eine Gegenreaktion, die Reduktion von vierwertigem Titan durch Jodwasserstoffsäure kommt nicht in Betracht. In neutraler Lösung verläuft die Oxydation dagegen mit einer für titrimetrische Zwecke ausreichenden Geschwindigkeit. Als neutrale Puffersubstanz eignet sich am besten Natriumacetat. Auch Dinatriumphosphat ist brauchbar, lästig ist aber die Abscheidung von Titanphosphaten.

Man läßt die Ti(3)-Lösung in einen gemessenen Überschuß der mit reichlich Natriumacetat versetzten Jodlösung einfließen, läßt etwas stehen und titriert den Jodüberschuß in beliebiger Weise zurück. Bei Innehaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln, die eine Oxydation der Titanlösung durch den Luftsauerstoff vermeiden, läßt sich die Ti(3)-Lösung auch direkt titrieren. Rhodanhaltige Titanlösungen lassen sich so nicht bestimmen, da das Rhodan unter diesen Arbeitsbedingungen bekanntlich Jod verbraucht. Nur in saurer Lösung bleibt eine Einwirkung von Jod auf Rhodan aus.

Als letztes Beispiel sei etwas ausführlicher die jodometrische Bestimmung von Phenolen beschrieben, die sich in einfachster Weise bei der Benutzung passender Puffersubstanzen durchführen läßt. Hier dürfte die Wirkung der Innehaltung bestimmter Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen wie im ersten diesbezüglichen Beispiel auf eine vorteilhafte Einstellung des Hypojoditgleichgewichts zurückzuführen sein. Wichtig ist es aber noch, die Lösung so zu halten, daß die intermediär gebildeten niederen Jodphenole gelöst bleiben.

Versuche zur Anwendung der in ihren Grundzügen und in ihrer Ausführung sehr einfachen, von J. Messinger und G. Vortmann[1]) angegebenen Methode der jodometrischen Bestimmung des Phenols

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 2753 (1890); vergl. diese Ztschrft. **31**, 220 (1892). J. Messinger, Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 236 (1900); vergl. diese Ztschrft. **42**, 192 (1903). G. Vortmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 234 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 62 (1924), hat dann gezeigt, daß man auch bei Zimmertemperatur das Phenol als Trijod-, aber auch als Dijod-Phenol maßanalytisch bestimmen kann. In Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., IV, S. 326 (1932) ist nur die ursprüngliche Ausführungsform wiedergegeben; ebenso in Ernst Schmidt, Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, 6. Aufl., S. 1141 (1922).

hatten gezeigt, daß man die Versuchsbedingungen genau einhalten muß, um übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten. Dies ist wohl der Grund, daß diese Methode keine allgemeinere Anwendung findet.

Bei diesen Versuchen wurde gefunden, daß die Reaktion quantitativ und genügend rasch verläuft, wenn die H-Ionen-Konzentration nahe am Neutralpunkt liegt, aber doch klein genug ist, um die niedereren Jodphenole möglichst lange in Lösung zu halten. Dinatriumphosphat hat sich hierfür als besonders geeignet erwiesen.

Diese Erkenntnis des Einflusses der H-Ionen-Konzentration auf den Verlauf der Jodierung von Phenolen kann auch für präparative Arbeiten nützlich sein.

Die Beschreibung der sehr einfachen Titrationsmethode sei vorweggenommen. Man löst etwa 2—4 *g* $Na_2HPO_4 . 12\ H_2O$ in etwa 100—150 *ccm* Wasser, gibt eine gemessene Menge einer etwa 0,1 n-Jodlösung zu und läßt dann bei Zimmertemperatur die möglichst schwach alkalische Phenollösung zufließen. Man läßt wohlbedeckt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde stehen, säuert dann an und titriert den Überschuß an Jod mit Thiosulfat zurück. Dieser Überschuß soll etwa 5 *ccm* betragen.

2-4-6-Trijodphenol ist von etwas gebildetem Lautemannschem Rot[1]), dessen Menge mit steigendem Jodüberschuß zunimmt, blaßrosa bis rosa gefärbt, diese Färbung stört weder die Genauigkeit der Titration, noch das Erkennen der Entfärbung der Jodstärke. Der Niederschlag braucht daher nicht abfiltriert zu werden.

Kennt man den Phenolgehalt nicht genügend, so kann man auch umgekehrt arbeiten; man legt die gemessene Phenollösung vor und läßt möglichst rasch einen Überschuß der Jodlösung zufließen. Den Überschuß erkennt man an der bleibenden Braunfärbung der Lösung. Fällt das Trijodphenol schon bevor ein Überschuß an Jod vorhanden ist aus, so wird der Jodverbrauch ein etwas kleinerer, wohl deshalb, weil der Niederschlag etwas Dijodphenol einschließt. Darum ist auch die oben angegebene, ziemlich starke Verdünnung erforderlich; sie verhindert ein Mitausfällen von Dijodphenol, das in konz. Lösungen leicht eintritt. Das Stehenlassen hat auch nur den Zweck, eingeschlossenes Di- in Trijodphenol umzuwandeln.

In der Wärme verläuft die Reaktion rascher aber nicht viel anders; man muß beim Ansäuern vorsichtiger sein, da sich leicht etwas Jodat bildet, das nur in genügend saurer Lösung wieder unter Jodabscheidung reduziert wird.

Als Puffersubstanzen kommen noch in Frage Salze wie Natriumacetat, für alkalischere Phenollösungen das Mononatriumphosphat, wobei

[1]) Zur quantitativen Bestimmung von Phenol und Phenolderivaten als Lautemannsches Rot siehe die jüngste Arbeit von M. François und L. Seguin, Bull. soc. chim. de France [4] **49**, 1222 (1931).

man besser in der Wärme arbeitet. Soda ist etwas zu alkalisch[1]), Bicarbonat zu sauer, es fällt leicht Dijodphenol aus. Ein Gemisch von Soda und Bicarbonat gibt gute Ergebnisse. Aber für alle diese Substanzen muß man die Versuchsbedingungen genauer ausarbeiten als für das Dinatriumphosphat, das auch bei verhältnismäßig starken Abweichungen der Arbeitsbedingungen immer noch brauchbare Ergebnisse liefert.

Wie Phenol läßt sich auch die Salicylsäure jodometrisch bestimmen[2]). Als am günstigsten hat sich das Arbeiten in sodaalkalischer Lösung erwiesen. Man wird sicher noch andere aromatische Alkohole finden, bei denen der beschriebene Kunstgriff eine einfache jodometrische Titration ermöglicht.

Aus den Versuchsreihen werden im folgenden die wichtigsten Versuche als Belege für das Gesagte wiedergegeben.

Die vorliegenden Versuche hatten nur den Zweck, für eine andere experimentelle Arbeit eine einfache Bestimmungsmethode für das Phenol zu schaffen. Sie wurden daher nicht weiter verfolgt. Es wäre sehr erfreulich, wenn dies von einer anderen, in der Bestimmung des Phenols erfahrenen und an ihr interessierten Stelle geschehen würde.

Phenol: 1,8129 *g* wurden mit 2 *g* NaOH gelöst und auf 500 *ccm* aufgefüllt. Die Phenollösung war demnach 0,2314 n. Angewendet wurden jeweils 10 *ccm*. Jodlösung: 0,1000 n; Thiosulfatlösung: 0,0964 n.

Nr.	Wasser *ccm*	$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ *g*	Temp. °C	Zeit Min.	Jodlösung *ccm*	Thiosulfatlösung *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Jodlösung *ccm*	Farbe des Niederschlags
1	25	2	22	13	25	2,75	22,4	blaßrosa
2	25	2	22	16	25	2,6	22,5	fast weiß
3	25	4	22	23	25	2,35	22,75	hellrosa
4	50	3	22	29	25	2,3	22,8	blaßrosa
5	50	3	22	26	30,1	7,7	22,7	rosa
6	100	3	22	17	32,5	9,8	23,1	hellrosa
7	150	3	22	19	32,6	9,9	23,1	rosa
8	150	4	22	17	32,7	10,0	23,1	„
9	150	1,0	24	21	25,2	2,3	23,05	blaßrosa
10	150	0,5	22	18	30,55	8,05	22,8	„
11	150	3	24	16	32,55	9,9	23,1	rosa
12	150	3	24	5	31,55	11,0	20,95	fast weiß
13	150	2	23	93	32,6	9,85	23,15	rot
14	300	3	24	26	31,55	8,85	23,1	rosa

[1]) Man nimmt nur etwa 0,5 bis 1 *g* Na_2CO_3 für einen Verbrauch von etwa 30 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, man muß soviel der Jodlösung zusetzen, daß die Lösung nach dem Stehenlassen noch gelbbraun ist.

[2]) Siehe J. Messinger a. a. O.

Aus Versuch 12 ersieht man, daß ein Stehenlassen von nur 5′ nicht genügt, aus Versuch 13, daß eine Versuchsdauer von 93′ gegen die Versuche von etwa 20′ Dauer den Jodverbrauch nicht erhöht. Aus den Versuchen 1 bis 6 erkennt man, wie die Erhöhung der Verdünnung die Ergebnisse verbessert.

Die Farbe des Niederschlags hängt von der Versuchsdauer und von dem angewendeten Jodüberschuß ab.

Nimmt man als Mittel der übereinstimmenden Versuche 23,1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung an (ber. 23,14 *ccm*), so ergibt sich für das angewendete reine Phenol ein Gehalt von 99,8%[1]). Zum Vergleich dieser jodometrischen Phenolbestimmung mit der Bestimmung als Bromid ist der Phenolgehalt der Lösung auch nach der Vorschrift von W. F. Koppeschaar[2]) bestimmt worden.

Die angewendete Bromat-Bromidlösung enthielt: 0,9740 *g* $KBrO_3$ und 3,4720 *g* KBr in 500 *ccm* (berechnet 0,06998 n). 50 *ccm* verbrauchten 36,10 *ccm* der Thiosulfatlösung, daraus folgt ein Titer von 0,06957 n.

25 *ccm* Phenollösung mit 100 *ccm* Bromat-Bromid-Gemisch ergaben nach der Umsetzung einen Bromatüberschuß, der 12,3 *ccm* der Thiosulfatlösung verbrauchte, demnach 72,2 − 12,3 = 59,9 *ccm* Thiosulfatlösung; dies entspricht 57,71 *ccm* 0,1 n-Lösung, während sich nach der jodometrischen Bestimmung 2,5 × 23,1 = 57,75 *ccm* 0,1 n-Lösung ergeben, also eine vorzügliche Übereinstimmung.

Salicylsäure: 0,4601 *g* wurden mit 0,5 *g* NaOH gelöst und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Angewendet wurden je 10 *ccm* der 0,2 n-Lösung. Die Salicylsäure verlangt zur Titration eine etwas stärker alkalische Lösung als das Phenol. Die Titration mit Dinatriumphosphatzusatz gelingt daher in angemessener Zeit nur in der Wärme. Von den ausgeführten Versuchen seien die folgenden wiedergegeben:

a) 100 *ccm* Wasser, 3 *g* Diphosphat und 10 *ccm* Salicylsäurelösung wurden auf 50° erwärmt und mit 25,45 *ccm* 0,1 n-Jodlösung versetzt; dann ließ man 13 Minuten stehen (die Temperatur fiel auf 40°; nach $^1/_2$ Minute war die erste Trübung aufgetreten). Nunmehr wurde angesäuert und mit 5,72 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert, demnach verbraucht: 19,73 *ccm* Jodlösung statt ber. 20 *ccm*, Niederschlag rot.

b) Mit einem Gemisch von 1 *g* Soda und 1 *g* Bicarbonat wurde ebenso gearbeitet; es wurden verbraucht 19,93 *ccm* Jodlösung, Niederschlag rot.

c) Mit Soda allein läßt sich auch kalt arbeiten. Temperatur 23°, 1 *g* Na_2CO_3, 100 *ccm* Wasser, 10 *ccm* Salicylsäurelösung; bis zu einer beständigen gelbbraunen Färbung der Lösung wurden benötigt 32,95 *ccm* 0,1 n-Jodlösung; nach 22 Minuten und Ansäuern zurücktitriert mit 12,98 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung; verbraucht demnach: 19,97 *ccm* statt ber. 20 *ccm*.

---

[1]) Eine Korrektur der Gewichte auf das Vakuum würde den Prozentgehalt um etwa 0,06% verkleinern.

[2]) Vergl. diese Ztschrft. 48, 645 (1909). Berl-Lunge, a. a. O. S. 325; es wäre sehr begrüßenswert, wenn statt der komplizierten alten Vorschriften eine neue rationellere ausgearbeitet würde.

Ein neues colorimetrisches Stickstoffbestimmungsverfahren für Reihenuntersuchungen.

Von

Richard von der Heide jun., Kempten/Allgäu.

[Eingegangen am 16. Oktober 1933.]

Einleitung.

Die Anregung zur vorliegenden Arbeit erhielt ich im Sommer 1932 durch Herrn Dr. H. J. Fuchs in Berlin, als es mir vergönnt war, einige Wochen in seinem Laboratorium und unter seiner Leitung das von ihm ausgearbeitete Mikrostickstoffbestimmungsverfahren kennen zu lernen. H. J. Fuchs[1]) hatte damals gefunden, daß seine Mikromethode der Stickstoffbestimmung wohl für vergleichende Untersuchungen brauchbare Werte zu geben vermag, jedoch absolut richtige Ergebnisse nicht liefert. Er erkannte selbst sehr bald, daß das Fehlen des Quecksilberkatalysators hierfür verantwortlich zu machen sei, denn er konnte nachweisen, daß während des Aufschlusses nicht unbeträchtliche Mengen Ammoniak aus dem Kjeldahlkolben abdestillieren oder sonstwie herausgerissen werden, wenn der Aufschluß ohne diesen Katalysator vorgenommen wird[2]).

Selbst bei sorgsamstem Arbeiten, wobei mit allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln aufgeschlossen wurde, ließen sich bei bestimmten organischen Stickstoffverbindungen in der Vorlage, in der die aus dem Kjeldahlkolben abgehenden Dämpfe verdichtet wurden, stets gewisse Mengen Ammoniak mit Neßlerschem Reagens nachweisen.

Welche Stoffe beim Kjeldahlaufschluß in den Zwischenstufen auftreten, ist noch nicht sicher bekannt. Vielleicht erfolgt, so lange noch Wasser zugegen ist, eine Hydrolyse der Stickstoffverbindungen. Dabei könnten neben organischen Sulfonsäuren auch Amine entstehen.

Für Glykokoll soll z. B. nachgewiesen sein, daß beim Aufschluß Kohlendioxyd und Methylamin entstehen. Das Methylamin ist auch in Form seines Sulfats flüchtig. Es ist wahrscheinlich, daß in dieser Flüchtigkeit der schwefelsauren Amine die Ursache für den erwähnten Stickstoffverlust zu suchen ist.

Die Amine und ihre Salze bilden Additionsverbindungen mit vielen anorganischen Salzen, so z. B. mit Quecksilberhalogeniden und -sulfaten. Diese Additionsverbindungen sind anscheinend nicht flüchtig; denn nur

---

[1]) H. J. Fuchs und M. v. Falkenhausen, Biochem. Ztschrft. **245**, 304 (1932).

[2]) In jüngster Zeit haben auf die Fehlerquellen beim Kjeldahlaufschluß hingewiesen: E. Schulek und G. Vastagh, diese Ztschrft. **92**, 352 (1933).

so läßt es sich erklären, daß bei Gegenwart von Quecksilber aus dem Kjeldahlkolben Ammoniak nicht flüchtig wird.

Es ist jedoch auch denkbar, daß beim Aufschluß zuerst sich bildende stickstoffhaltige Sulfonsäuren im freien Zustand zwar bei der Aufschlußtemperatur abdestillieren, daß aber deren Quecksilbersalze (ebenso wie die Additionsverbindungen der schwefelsauren Amine) unter denselben Bedingungen nicht flüchtig sind.

Es wäre zu begrüßen, wenn die Frage einwandfrei geklärt würde, welche Zwischenstufen beim Aufschluß der organischen Stickstoffverbindungen mit Schwefelsäure bis zu ihrer Überführung in Ammonsulfat durchlaufen werden; denn gerade die Unkenntnis über diesen Punkt hindert uns, die Fehlerquellen beim Kjeldahlaufschluß wirksam zu verstopfen.

Grundsätzliches.

Mein Ziel war, ein Verfahren zu finden, das dem Chemiker gestattet, seine bisherigen Einrichtungen zu verwenden und ihn nicht zwingt, teuere Apparate neu anzuschaffen. Ferner mußte das Verfahren in kürzerer Zeit durchführbar sein als das alte, und ebenso mußte dabei an allgemeinen Kosten für Reagenzien und Glas gespart werden. Schließlich durfte man auf den Aufschluß mit Quecksilber nicht verzichten, wenn man die sonst anfänglich auftretenden Stickstoffverluste möglichst einschränken wollte.

Aus diesen Gründen kam nur ein colorimetrisches Verfahren in Betracht. Die Grundzüge der colorimetrischen Stickstoffbestimmung sind lange bekannt. Man verfährt dabei so, daß man in dem Kjeldahlaufschluß die kleinsten Mengen Ammoniak mit Neßlers Reagens in Oxydimercuriammoniumjodid überführt, das man kolloidal in Lösung halten muß, um es dann colorimetrieren zu können. Zunächst arbeitete man in so verdünnten Lösungen, daß der gebildete Niederschlag von selbst kolloidal gelöst blieb[1]). Später verwendete man, um die Quecksilberverbindung in Lösung zu halten, Schutzkolloide wie z. B. Gummi arabicum Gumghatti, Gummigutt. Von L. S. Walters[2]) soll eine Gummilösung gefunden worden sein, die ein 12mal stärkeres Schutzvermögen als Gummi arabicum besitzt.

Von entscheidender Bedeutung ist es, den Aufschluß mit Quecksilber beizubehalten, um die sonst unweigerlich eintretenden Stickstoffverluste zu vermeiden. Die bisherigen colorimetrischen Verfahren scheiterten gewöhnlich an diesem Punkt. Schloß man mit Quecksilber auf, so konnte

---

[1]) D. Acél, Biochem. Ztschrft. **121**, 120 (1921); vergl. diese Ztschrft. **69**, 314 (1926).

[2]) Austral. Journ. exp. Biol. med. Science **7**, 113 (1930); vergl. diese Ztschrft. **92**, 304 (1933).

man die Lösung nicht unmittelbar mit Neßlerschem Reagens versetzen, weil sich aus dem Neßlerschen Reagens und dem in der Lösung vorhandenen Quecksilbersulfat nach der Gleichung

$$K_2HgJ_4 + HgSO_4 = 2\,HgJ_2 + K_2SO_4$$

unlösliches Mercurijodid abschied. Man war also gezwungen, das Quecksilber vor der Neutralisierung aus der Lösung zu entfernen. Die Destillation des Ammoniaks unter Zusatz von Natronlauge und Alkalisulfid in eine mit Schwefelsäure beschickte Vorlage und anschließende Neßlerisierung war ein Ausweg, der aber keine Vereinfachung gegenüber dem bis dahin üblichen Verfahren der Titration der vorgelegten überschüssigen Schwefelsäure brachte.

Es liegt nahe, zuerst mit Quecksilber aufzuschließen und dann nicht auf die Weise zu neßlerisieren, daß man fertiges Neßlersches Reagens zugibt, sondern daß man den Aufschluß mit einer berechneten Menge Kaliumjodid versetzt und mithin das Neßlersche Reagens erst in der zu colorimetrierenden Lösung erzeugt.

Eine Vorbedingung für die Durchführbarkeit des Verfahrens ist, daß man die Menge des beim Aufschluß zugesetzten Quecksilbers genau kennt. Metallisches Quecksilber genau abzumessen oder abzuwägen, ist sehr umständlich. Besser eignet sich Quecksilberoxyd, das sich auf der Handwaage mit genügender Genauigkeit abwägen läßt. Bei Reihenuntersuchungen ist aber auch das öftere Abwägen lästig. Ich zog darum vor, den Katalysator in Form einer Lösung von Quecksilber(2)-sulfat zu verwenden.

Durch besondere Versuche wurde bewiesen, daß man beim Kjeldahlaufschluß Quecksilbersulfat mit demselben Erfolg verwenden kann wie metallisches Quecksilber. Diese Ergebnisse bestätigen die Angaben von W. Rudolph[1]).

Die Quecksilbersulfatlösung habe ich so eingestellt, daß 1 *ccm* 100 *mg* metallischem Quecksilber = 148 *mg* Quecksilber(2)-sulfat entspricht. Zu einem Aufschluß braucht man 2 *ccm* dieser Lösung.

Die Kaliumjodidlösung wird so eingestellt, daß 1 *ccm* so viel Kaliumjodid gelöst enthält, als gerade nötig ist, um die 148 *mg* Quecksilbersulfat in Kaliummercurijodid überzuführen. Dazu sind nach der Gleichung

$$HgSO_4 + 4\,KJ = K_2HgJ_4 + K_2SO_4$$

für 1 Mol Quecksilbersalz 4 Mole Kaliumjodid nötig; es entsprechen demnach den 148 *mg* Quecksilbersulfat 332 *mg* Kaliumjodid.

Nach der Zugabe des Kaliumjodids darf in der zu colorimetrierenden Lösung nur noch komplex gebundenes Quecksilbersalz vorhanden sein,

[1]) Landw. Vers.-St. **109**, 123 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 392 (1931).

weil sonst beim Zusatz von Alkali alsbald basische Quecksilbersalze ausfallen würden. Dadurch müßte die Lösung getrübt und im Farbton verändert werden. Es darf aber auch kein Überschuß an Kaliumjodid vorhanden sein, weil sich das Oxydimercuriammoniumjodid im Überschuß von Kaliumjodid löst.

Da die Neßlerisierung nur im stark alkalischen Gebiet möglich ist, ergibt sich eine neue Schwierigkeit in dem Augenblick, in dem die Schwefelsäure ohne Ammoniakverluste neutralisiert und die Lösung alkalisch gemacht werden soll. Es ist klar, daß man zunächst nur bis zum Neutralpunkt Lauge zugeben kann. Wie aber ist dieser Punkt genau zu fassen? Ein Stückchen Lackmuspapier in die zu neutralisierende Lösung zu geben, liegt nahe; hiervon mußte aber abgesehen werden, weil das Papier sehr bald in der durch die Neutralisierung warm werdenden Lösung in Fasern zerfiel, so daß die Lösung sich trübte und zur Colorimetrierung unbrauchbar wurde. Sich durch Tüpfeln auf Lackmuspapier an den Neutralpunkt heranzuschleichen, widerstrebt dem Chemiker und bedeutet Zeitverlust. Es blieb also nichts anderes übrig, als der zu neutralisierenden Lösung einen Endanzeiger zuzusetzen.

Dieser Anzeiger muß die Eigenschaft haben, in stark alkalischer Lösung farblos zu sein. Die gewöhnlichen Endanzeiger, die bei der Maßanalyse verwendet werden, scheiden aus, da sie alle in alkalischer Lösung gefärbt sind. Dagegen braucht der gesuchte Endanzeiger kein eng begrenztes Umschlagsgebiet zu besitzen. Es genügt, wenn er in deutlich saurer Lösung noch gefärbt ist und erst in stark alkalischer Lösung farblos wird. Ein Farbstoff, der diese Eigenschaft hat, ist z. B. das Diamantfuchsin[1]). In die stark schwefelsaure Lösung gebracht, wird der anfänglich rote Farbstoff intensiv gelb, um dann nach einigen Minuten zu verblassen. Nach Zugabe von Natronlauge färbt er sich, je näher er dem Neutralpunkt kommt, erst schwach rosa, dann stark violett. So lange die violette Farbe besteht, ist die Lösung sauer. Wird der Neutralpunkt überschritten, so entfärbt sich der Anzeiger: Die Lösung ist wieder farblos.

Die sorgfältige Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure ist deshalb notwendig, weil man erstens das Jodkalium nicht zur sauren Lösung zusetzen darf[2]) und weil man zweitens nur dann eine klare, zum Colorimetrieren geeignete kolloidale Lösung erhält, wenn man den Neßlerschen Niederschlag nicht in der Wärme erzeugt. Hat man also die Hauptmenge der Schwefelsäure neutralisiert, so muß die Lösung gut gekühlt werden. Bei weiterem Zusatz von Alkali tritt dann keine nennenswerte Erwärmung mehr ein.

---

[1]) Ob auch andere Triphenylmethanfarbstoffe sich für diesen Zweck eignen, habe ich nicht festgestellt. Vielleicht wird sich ein anderer Vertreter dieser Farbstoffklasse noch besser bewähren.

[2]) Es würde hierbei Mercurijodid ausfallen.

Eine andere Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß beim Neutralisieren der schwefelsauren Lösung stets basisches Quecksilbersulfat ausgeschieden wird, das die Lösung milchig trübt und das sich selbst in saurer Lösung nicht wieder lösen läßt. Man muß deshalb den Kunstgriff anwenden, der verdünnten schwefelsauren Lösung 5 *ccm* konz. Salzsäure zuzusetzen, um so das Quecksilbersulfat in das Chlorid überzuführen, das beim Neutralisieren mit Lauge kein basisches Salz fallen läßt.

Als Stabilisator für das kolloidale Komplexsalz wird eine 25%ige Gummi arabicum-Lösung benutzt, auf deren Herstellung besondere Sorgfalt verwendet werden muß[1]). Es können auch verdünntere, daher einfacher herzustellende Gummi arabicum-Lösungen verwendet werden.

Die Bedenken, es könne die kolloidale Lösung eines so schweren Komplexsalzes in Gegenwart von hohen Salzkonzentrationen nicht stabil erhalten werden[2]), hat sich zum Glück nicht bewahrheitet. Ja es ist, so merkwürdig es klingt, sogar so, daß ein hoher Salzgehalt den neßlerisierten Lösungen einen besonderen Glanz verleiht. Es wurden gerade zur Klärung dieser Frage die neutralisierten Aufschlüsse, die ein Volumen von etwa 200 *ccm* haben, bevor die alkalische Jodkaliumlösung zugegeben wurde, mit 40 *g* Kochsalz versetzt. Die erwartete Wirkung, daß das kolloidale Komplexsalz nunmehr rasch ausflocken würde, hat sich nicht gezeigt. Die kolloidale Lösung blieb 24 Stunden klar!

Herstellung der Lösungen.

1. Quecksilbersulfatlösung. Man löst 14,8 *g* Mercurisulfat in warmer 10%iger Schwefelsäure und füllt nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser zu 100 *ccm* auf. Die Lösung wird klar filtriert.

2. Kaliumjodidlösung. Man löst 33,2 *g* Kaliumjodid in Wasser und füllt zu 100 *ccm* auf. Die Lösung wird klar filtriert.

Beide Lösungen bewahrt man zweckmäßig in Vorratsbüretten auf.

3. Konzentrierte Salzsäure, 35%ig. Sie wird am besten mit einer automatischen Pipette[3]) abgemessen.

4. Endanzeiger. Man löst 0,2 *g* Diamantfuchsin in 100 *ccm* destilliertem Wasser.

5. Natronlauge. Man braucht eine stickstofffreie Natronlauge (D 1,35). Sollte die Lauge Ammoniak enthalten, so befreit man sie davon

---

[1]) Gummi arabicum empfiehlt sich wegen seines niedrigen Preises, 1 *kg*, das 4 *l* Lösung liefert, kostet RM. 2,60, während z. B. 1 *l* Gumghatti-Lösung bei Dr. Fränkel und Dr. Landau, Berlin RM. 20.— kostet. 10 *ccm* Gummi arabicum-Lösung kosten 0,6 Pf. 10 *ccm* Gumghatti-Lösung kosten 20 Pf.

[2]) H. J. Fuchs und M. v. Falkenhausen, Biochem. Ztschrft. **245**, 304 (1932).

[3]) Z. B. die Pipette Flucoma der Firma Ehrhardt & Metzger, Darmstadt.

nach der Vorschrift von B. Groák[1]), indem man mit der Wasserstrahlpumpe einige Stunden lang einen mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Luftstrom durch die Lauge saugt und diese dabei bis nahe zum Siedepunkt erhitzt.

6. Gummi arabicum-Lösung. 250 *g* Gummi arabicum und 750 *ccm* destilliertes Wasser werden auf dem Wasserbad so lange unter öfterem Umschwenken erhitzt, bis alles Gummi gelöst ist; dann versetzt man die noch warme Lösung mit Klärkohle und filtriert durch gewöhnliche Klärschichten eines Seitzschen Druckfilters. Durch dieses Filter muß die heiße, hoch viscose Gummilösung mit Druck, den man mit der Fahrradpumpe erzeugt, gepreßt werden. Man erhält ein milchig trübes Filtrat. Man kann die Lösung vollkommen glanzklar bekommen, wenn man sie nunmehr durch eine EK-Schicht des Druckfilters preßt.

Ist ein Seitzsches Druckfilter nicht vorhanden, so verursacht die Herstellung einer 25%igen Lösung erhebliche Schwierigkeiten. Man stellt in diesem Fall nur eine 12,5%ige Lösung her, von der man dann entsprechend mehr verwenden muß. Bei der Herstellung verfährt man wie folgt: 125 *g* Gummi arabicum werden in ein nicht zu engmaschiges Nesselläppchen eingebeutelt; dieser Beutel wird in 1000 *ccm* 90° heißes destilliertes Wasser eingehängt und so lange darin belassen, bis alles Gummi gelöst ist. Diese Lösung kann dann durch einfache Glasfrittenutschen gefiltert werden. Eine nicht zu starke Trübung ist nicht störend, weil sie später im stark alkalischen Medium verschwindet.

Den klaren Lösungen muß man 5 *g* Chloroform auf 1 *l* zusetzen, um sie vor dem Verderben zu schützen.

7. Ammoniumsulfatlösung als Standlösung. 4,1769 *g* Ammoniumsulfat (pro analysi, Mercks garantiert reine Reagenzien) werden mit Wasser, dem zur Keimfreihaltung etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, zu 1 *l* gelöst. 1 *ccm* dieser Lösung enthält 1 *mg* Stickstoff.

Arbeitsvorschrift.

a) Vorbereitung der Kjeldahlkolben. Für die schnelle Durchführung der Analysen empfiehlt es sich, den Vorschlag von H. J. Fuchs[2]) zu beachten, nämlich den Aufschluß und die Herstellung der Neßlerschen Färbung in ein und demselben Gefäß vorzunehmen. Man bringt dazu an dem Hals des Kjeldahlkolbens bei 250 *ccm* eine Ringmarke an. Faßt der Kolben mehr als 250 *ccm*, so eicht man ihn auf einen anderen Rauminhalt, aber jedenfalls so, daß die Ringmarke auf dem Kolbenhals liegt[3]).

[1]) Biochem. Ztschrft. **209**, 148 (1929).

[2]) H. J. Fuchs und M. v. Falkenhausen, a. a. O.

[3]) Die Eichung mit Wasser ist sehr einfach und läßt sich auf weniger als 0,5 *ccm* genau ausführen. Selbst ein Eichfehler von 1 *ccm* würde im Resultat erst mit 0,02% Differenz erscheinen.

b) Die Einwage ist so zu bemessen, daß man etwa 2—7 *mg* Stickstoff erwarten kann. Wie schon oben erwähnt wurde, braucht man für jeden Aufschluß mindestens 200 *mg* Quecksilber. Nach der Formel

$$NH_2(HgOH)_2J$$

treffen auf ein Stickstoffatom zwei Atome Quecksilber, d. h. 14 *mg* Stickstoff entsprechen 400 *mg* Quecksilber. Sind nur 200 *mg* Quecksilber vorhanden, so können höchstens 7 *mg* Stickstoff gebunden werden. Falls man bei einem sehr hohen Stickstoffgehalt ohne Gefährdung der Genauigkeit eine kleinere Einwage nicht vornehmen kann, so setzt man von Anfang an eine größere Menge Quecksilbersulfat zu, darf dann aber nicht vergessen, später auch die entsprechend größere Menge Kaliumjodid zuzugeben. Man kann so noch Mengen von 10—15 *mg* Stickstoff erfassen.

c) Der Aufschluß wird so vorgenommen, daß man in den trockenen, geeichten Kjeldahlkolben die eingewogene Menge Substanz bringt und dann 2 (oder mehr) *ccm* Quecksilbersulfatlösung zulaufen läßt. Dann erst gibt man 10 *ccm* reinste, ammoniakfreie, konz. Schwefelsäure zu und erhitzt nun mit einer sehr kleinen Flamme. Der Aufschluß geht dann sehr glatt und schnell vor sich. Nach dem Klarwerden erhitzt man noch 10—15 Minuten.

d) Herstellung der kolloidalen Neßlerschen Färbung. Man läßt den Kolben abkühlen, gibt dann vorsichtig etwa 100 *ccm* destilliertes Wasser hinzu, kühlt wiederum ab, gibt 5 *ccm* konz. Salzsäure zu, schüttelt tüchtig um und fügt 0,2 *ccm* Fuchsinlösung hinzu. Jetzt beginnt man die Lösung zu neutralisieren: Mit einem Trichter, dessen Rohr bis auf den Boden des Kjeldahlkolbens reicht, unterschichtet man die saure Lösung mit Lauge. Im ganzen braucht man zum Neutralisieren etwa 40 *ccm*. Man gibt zunächst nur etwa 30 *ccm* hinzu und dann nach vorsichtigem Umschwenken und gründlicher Mischung *ccm*-weise noch so viel Lauge, daß die Lösung deutlich rot gefärbt ist. Die Unterschichtung mit Lauge und die vorsichtige Neutralisation sind deshalb notwendig, weil andernfalls an einzelnen Stellen Ammoniak frei werden und bei der eintretenden starken Erwärmung entweichen könnte.

Vor beendeter Neutralisation (die Lösung muß rot gefärbt, also noch deutlich sauer sein), muß nochmals sorgfältig gekühlt werden (mindestens auf Zimmertemperatur: 15° C). Auf diese Abkühlung ist besonders zu achten, da man sonst keine klaren, zum Colorimetrieren geeigneten Lösungen erhält. Ist die Lösung genügend abgekühlt, so gibt man 10 *ccm* der 25%igen Gummi arabicum-Lösung hinzu und mischt gut durch.

Nun mischt man in einem kleinen Kölbchen 2 *ccm*[1]) Kaliumjodidlösung mit etwa 15 *ccm* Natronlauge und gießt diese Mischung in einem

[1]) Unter Umständen entsprechend der angewendeten Quecksilbermenge mehr.

Guß in den Kjeldahlkolben hinein, wobei man ihn lebhaft schwenkt. Es tritt sofort eine schöne hellgelbe bis dunkelbraunrote Färbung auf. Die Lösung ist, wenn man richtig gearbeitet hat, glanz klar, zeigt nur in geringem Maß den Tyndalleffekt und hat keine Opalescenz! Man füllt bis zur Marke auf, mischt nochmals gut durch und läßt eine halbe Stunde stehen. Danach können die Lösungen sofort colorimetriert werden.

Colorimetrie.

a) Herstellung der Vergleichslösung. Für jede Untersuchungsreihe an einem Tag muß man eine Vergleichslösung ansetzen. Man verfährt dabei folgendermaßen:

Erwartet man eine Stickstoffmenge von 2—7 *mg*, so colorimetriert man vorteilhaft gegen eine Vergleichslösung, die 5 *mg* Stickstoff in demselben Volumen enthält. Von der unter 7. genannten Ammoniumsulfatlösung pipettiert man genau 5 *ccm* in einen ebenfalls geeichten Kjeldahlkolben und schließt, wie eben beschrieben, auf[1]). Der Vergleichsaufschluß wird dann in der gleichen Weise wie der Analysenaufschluß neßlerisiert.

Die Vergleichslösung ist während eines ganzen Arbeitstages einwandfrei zu verwenden.

b) Colorimeter. Als Colorimeter ist jedes, auch das einfachste geeignet. Zu den vorliegenden Versuchen stand mir ein einfaches Eintauchcolorimeter mit Glasprismen der Firma Hellige, Freiburg, zur Verfügung.

Versuche.

Zur Kontrolle des neuen Verfahrens wurden viele Analysen ausgeführt, von denen einige Ergebnisse kurz mitgeteilt seien. Der Stickstoffgehalt wurde dabei nicht nur nach dem neuen hier angegebenen, sondern auch nach anderen Verfahren bestimmt:

1. Nach Dumas. Die Substanz wurde mit Kupferoxyd verbrannt und der gasförmig entweichende Stickstoff im Azotometer über 50%iger Kalilauge aufgefangen (in den Tabellen „Dumas" genannt).

2. Nach Kjeldahl. Die Substanz wurde mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber aufgeschlossen. Anschließend wurde das gebildete Ammoniak nach Zugabe von Natronlauge in eine Vorlage mit abgemessener 0,167 n-Schwefelsäure destilliert und die überschüssige Schwefelsäure zurücktitriert (in den Tabellen „Kjeldahl" genannt).

Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene neue Verfahren wird in den Tabellen als „Colorimetrisches Verfahren" bezeichnet. Die

[1]) D. h. man gibt 10 *ccm* konz. H_2SO_4 hinzu und erhitzt 10 Minuten bei kleiner Flamme. Es ist zur Erreichung einwandfreier Vergleichslösungen unbedingt erforderlich, so zu verfahren.

Analysen wurden teils nach dem Mikro-, teils nach dem Makroverfahren ausgeführt.

1. Harnstoff, umkrystallisiert, ammoniakfrei, Schmelzpunkt 133°.

Verfahren	Stickstoffgehalt %
Berechnet	46,7
Dumas	46,5
Kjeldahl	46,2
Colorimetr. Mikroverfahren .	46,4

2. Glykokoll, umkrystallisiert, Schmelzpunkt 238°.

Verfahren	Stickstoffgehalt %
Berechnet	18,7
Dumas	18,8
Kjeldahl	18,9
Colorimetr. Mikroverfahren .	18,9

3. Leucin, aus heißem Wasser umkrystallisiert, Schmelzpunkt im offenen Capillarröhrchen: bei 281° zersetzt.

Verfahren	Stickstoffgehalt %
Berechnet	10,7
Kjeldahl	10,4
Colorimetr. Makroverfahren .	10,3

Caseinanalyse.

Das vorliegende Casein ließ sich sehr schwer aufschließen. Die von mir nach der gewöhnlichen Kjeldahlmethode ausgeführten Stickstoffbestimmungen ergaben durchweg gegenüber der Bestimmung nach Dumas um 0,9% zu niedrige Werte. Die in anderen Laboratorien ausgeführten Stickstoffbestimmungen desselben Caseins nach dem Kjeldahlverfahren ergaben gleichfalls zu niedrige Werte.

Da auch mit dem colorimetrischen Verfahren der Stickstoffgehalt des Caseins nicht so hoch gefunden wurde, wie bei der Bestimmung nach Dumas, so ergibt sich daraus, daß bei dem gewöhnlichen Kjeldahlaufschluß während der längeren Aufschlußzeit eine bestimmte Menge Stickstoff entweder verloren geht oder, was wahrscheinlicher ist, nicht

Verfahren	Analytiker	Stickstoffgehalt %
Dumas	v. d. Heide	12,33
„	„	12,24
Kjeldahl	„	11,4
„	Labor. A	11,6
„	Labor. B	11,7
„	„	11,8
Colorimetrisches Makroverfahren . .	v. d. Heide	11,8

erfaßt wird. Die Bestimmung nach Dumas gibt sicher den richtigen Wert. Es muß darauf hingewiesen werden, daß der Kjeldahlaufschluß unter Umständen versagen kann[1])! Inzwischen ist das neue Verfahren in einem befreundeten Laboratorium geprüft und als für die Praxis tauglich befunden worden.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues Verfahren zur Stickstoffbestimmung auf colorimetrischem Weg beschrieben. Grundsätzlich hält es am alten Kjeldahlaufschluß mit Quecksilber fest, weil ohne diesen Katalysator quantitative Bestimmungen nicht möglich erscheinen. Das zuerst als Katalysator verwendete Quecksilber dient später dazu, um in der Lösung selbst das Neßlersche Reagens herzustellen. Dieser Weg bietet folgende Vorteile:

1. Die Herstellung des meist recht unbeständigen Neßlerschen Reagenses selbst fällt ganz fort.

2. Man kommt dadurch, daß man das Reagens in der Lösung selbst erzeugt und es in statu nascendi mit dem Ammoniak umsetzt, zu einem Glanz und einer Klarheit der kolloidalen Lösungen, wie sie von anderen Verfahren bisher nicht erreicht worden sind.

Der Vorschlag von H. J. Fuchs, die gesamte Analyse in einem Gefäß vorzunehmen, hat sich so gut bewährt, daß er auch bei diesem neuen Verfahren angewendet wird. Die von mir gegebene Arbeitsvorschrift ist so gehalten, daß jedes Laboratorium, das sich einmal mit Kjeldahlaufschlüssen beschäftigt hat, den alten Bestand seiner Einrichtungen und Apparaturen weiter verwenden kann.

Das Verfahren läßt sich, wovon ich mich durch Versuche überzeugt habe, unter entsprechend abgeänderten Bedingungen einwandfrei zur Mikroanalyse verwenden.

[1]) Man vergl. hierzu F. Serio und S. Fiandaca, Biochem. Ztschrft. **250**, 408 (1932); vergl. diese Ztschrft. **93**, 75 (1933).

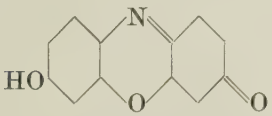
Der Nachweis der Nitrate, Nitrite und der Nitrosylschwefelsäure durch Bildung von Resorufin, Orcirufin und Indophenolen.

Von

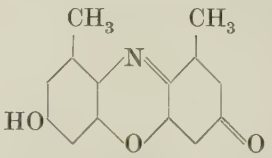
Hermann Eichler, Sternberg in Mähren.

[Eingegangen am 14. Oktober 1933.]

Nach A. Sanfourche und L. Rondier[1]) geben die Nitrate mit konz. Schwefelsäure nur eine Lösung, während die Nitrite Nitrosylschwefelsäure bilden. Dagegen gibt G. Lunge[2]) an, daß Schwefelsäure (bis zur Dichte 1,71) beim Kochen mit Salpetersäure quantitativ Nitrosylschwefelsäure bildet. Zu ähnlichen Ergebnissen führten die Untersuchungen von E. Berl und F. F. Saenger[3]) sowie von E. Schröer[4]). Durch den Nachweis der so gebildeten Nitrosylschwefelsäure durch Farbreaktionen oder durch Erzeugung eines Farbstoffs ist eine neue Nachweismöglichkeit der Nitrite und der Nitrate gegeben. Um den Nachweis geringer Mengen auch in Gegenwart farbiger Substanzen durchführen zu können, ist die Bildung einer intensiv gefärbten oder eine fluorescierende Lösung liefernden Verbindung anzustreben. Diese Bedingungen erfüllen das von P. Weselsky und R. Benedikt[5]) entdeckte Resorufin (I) und das Orcirufin (II). Das erstere bildet sich nach R. Nietzki, A. Dietze und F. Mäckler[6]) aus dem Resorcin durch Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure über das Nitrosoresorcin und das entsprechende Indophenol (in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich) durch Ringschluß in konz. Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur.



I



II

Zur Charakterisierung des gebildeten Resorufins dienen die violette Farbe seiner Lösung in konz. Schwefelsäure sowie die gelbrote Fluorescenz seiner violettroten alkalischen Lösung. Die alkalische Lösung des Orciru-

[1]) Compt. rend. **187**, 291 (1928); Bull. soc. chim. de France [4] **43**, 815 (1928).

[2]) Handbuch der Schwefelsäurefabrikation.

[3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **202**, 113 (1931).

[4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **202**, 382 (1931); vergl. diese Ztschrft. **91**, 213 (1933).

[5]) Monatsh. f. Chem. **5**, 607 (1884).

[6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 3020 (1889).

fins fluoresciert gleichfalls rot. Die gebildete Nitrosylschwefelsäure kann auch durch Phenol oder Thymol in die von C. Liebermann[1]) entdeckten Phenol-, bezw. Thymolfarbstoffe übergeführt werden, deren alkalische Lösungen allerdings nicht fluorescieren.

Ausführung der Reaktion.

Zum Nachweis eignet sich am besten eine Lösung von 0,5—0,6 *g* Resorcin in 100 *g* nitrosylschwefelsäurefreier, konz. Schwefelsäure. Stickoxydfreie Schwefelsäure kann nach W. R. G. Atkins[2]) hergestellt werden. Vor der analytischen Verwendung muß jede frisch bereitete Lösung durch einen Blindversuch nach den für den Nachweis geltenden Bedingungen auf die Abwesenheit von Nitrosylschwefelsäure geprüft werden.

Zwecks Untersuchung auf Nitrite und Nitrate überschichtet man möglichst wenig der zu prüfenden Substanz mit 1—2 *ccm* obiger Lösung, läßt eine eintretende Reaktion (Entwicklung von CO_2, SO_2 usw.) verlaufen und erwärmt bis zum Auftreten einer violetten Färbung oder bis zum Entweichen der SO_3-Dämpfe. Bei Anwesenheit von Nitriten ist in den meisten Fällen das gebildete Resorufin schon an der violetten Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure zu erkennen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 5—10 *ccm* Wasser und neutralisiert mit Soda; Niederschläge von Carbonaten oder Oxydhydraten filtriert man oder läßt sie sich absetzen. Die gelbrote Fluorescenz des Resorufins tritt besonders auffallend in verdünnten Lösungen beim Vergleich gegen einen schwarzen Hintergrund oder im Sonnenlicht hervor. Da das Resorufin nach H. Brunner und Ch. Krämer[3]) infolge seiner nicht fluorescierenden sauren Lösung als Indikator verwendet werden kann, ist es möglich, sehr schwache Fluorescenzerscheinungen durch das Verschwinden der Fluorescenz beim Ansäuern und ihr Wiederauftreten beim Alkalischmachen zu erkennen. In zweifelhaften Fällen kann man das gebildete Resorufin auch so identifizieren, daß man es durch Natriumhydrosulfit zur nicht fluorescierenden, farblosen Lösung des Hydroresorufins verküpt; diese kann man an der Luft oder durch Ammoniumpersulfat in die des Resorufins zurückverwandeln. Bei Abwesenheit von Nitriten kommt es zur Bildung von Farbstoffen, deren alkalische Lösungen grün fluorescieren, wie sie bereits von L. Paul[4]) beobachtet wurden.

Man muß vermeiden, mit Natronlauge alkalisch zu machen, da sonst eine Zersetzung des Resorufins zu nicht fluorescierenden Verbindungen

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **7**, 1098 (1874).
[2]) Nature **129**, 98 (1932).
[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **17**, 1847 (1884).
[4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **24**, 1857 (1911).

eintritt[1]); man kann so in zweifelhaften Fällen das gebildete Resorufin identifizieren.

Für den Nachweis mittels Orcins wird eine Lösung von 0,4—0,5 *g* Orcin in 100 *g* konz. Schwefelsäure verwendet. Die zu untersuchende Substanz wird mit 1—2 *ccm* dieser Lösung im Wasserbad bis zur eintretenden Rotfärbung erwärmt.

Der Nachweis mittels einwertiger Phenole wird so ausgeführt, daß man die Probe in konz. Schwefelsäure löst und in der Kälte mit der nötigen Menge Phenol oder Thymol versetzt. Es tritt gewöhnlich zuerst eine Rotfärbung ein, welche dann in intensiv blaue bis grüne Farbtöne übergeht. Eine Charakterisierung der gebildeten Farbstoffe in Lösung ist nicht immer möglich, da diese nicht fluorescieren.

Störende Einflüsse.

Die Bildung des Resorufins wird durch Eisen und Sulfide, wahrscheinlich infolge weitgehender Reduktion des Nitrit- oder Nitratstickstoffs, verhindert. Größere Mengen von Oxydationsmitteln, wie Chromaten, Bichromaten, Mangandioxyd, Jodaten, Nitraten, zerstören das gebildete Resorufin. Es gelang nicht, durch Verwendung von Schwefelsäure von der Dichte 1,74 (15°), 1,642 (21°) und 1,497 (20°) zum Nachweis der Nitrite den zerstörenden Einfluß obiger Oxydationsmittel auszuschalten; auch Zusätze von β-Naphthol, Anthracen, Indigotin, Weinsäure, Anilin, Methanol, Äthanol, Toluol, Eisen(2)-sulfat hatten keinen praktischen Erfolg. Die besten Ergebnisse beim Nachweis der Nitrate und der Nitrite bei Gegenwart oxydierender Verbindungen werden erzielt, wenn man die zu prüfende Substanz statt mit der oben beschriebenen Resorcinlösung mit konz. Schwefelsäure längere Zeit erwärmt, in der Kälte mit einer genügenden Menge festem Resorcin (bis zur Blaufärbung) versetzt und bis zur Violettfärbung erwärmt. Auf diese Weise kann auch entstehendes Brom zum größten Teil vertrieben werden.

Eine andere Möglichkeit zur Verhütung störender Einflüsse besteht darin, daß man die neutrale Lösung der zu untersuchenden Substanz mit Bleiacetat von CrO_4'', Cr_2O_7'', Br', J', JO_3', S'' usw. befreit, das Filtrat, wie im folgenden Abschnitt beschrieben, eindampft, und dann untersucht. Br' und J' können auch nach M. J. Murray und A. W. Avens[2]) durch Fällen mit Silbersulfat oder -acetat entfernt werden.

Der Nachweis von Nitraten und Nitriten nebeneinander.

Um Nitrite neben Nitraten durch Resorufinbildung nachweisen zu können, müßte man letztere unwirksam machen. Da dies weder durch

[1]) Siehe H. A. J. Schoutissen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 753 (1921).

[2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 58 (1932).

Zusatz leicht nitrierbarer Stoffe, noch durch Verwendung von Schwefelsäure geringerer Konzentration (um die Nitrite, nicht aber die Nitrate in Nitrosylschwefelsäure überzuführen) gelang, kann man nach dieser Methode nur Nitrite in Abwesenheit von Nitraten nachweisen.

Nach Entfernung der Nitrite gelingt es leicht, gleichzeitig vorhandene Nitrate nachzuweisen. G. H. Nelson, M. Levine und J. H. Buchanan[1]) fanden, daß sich Nitrite beim Eindampfen ihrer schwach sauren oder schwach alkalischen Lösungen zersetzen; bei einem p_H-Wert = 11 erfolgt noch keine Zersetzung. Ammoniak oder Ammoniumcarbonat sind zur Zersetzung nicht geeignet, dagegen das Verdampfen der mit Essigsäure auf $p_H = 3$ gebrachten Lösung oder das Eindampfen unter Zusatz von Ammonchlorid oder -sulfat. Nitrate werden erst beim Verdampfen ihrer Lösung bei einem p_H-Wert = 2 zersetzt. G. W. Burke, M. Levine und G. H. Nelson[2]) fanden, daß Nitrite beim Kochen in stark alkalischen Lösungen, selbst bei Gegenwart von Ammoniak, nicht zersetzt werden. Man muß daher zwecks Nachweises der Nitrate neben Nitriten die mit Essigsäure auf den p_H-Wert 3 (Umwandlungsintervall von Methylorange $p_H = 3 - 4{,}4$) angesäuerte Lösung (nötigenfalls unter Zusatz von Ammonchlorid oder -sulfat) eindampfen und den Trockenrückstand wie eben beschrieben auf Nitrate prüfen. Man kann auch die Nitrite in schwach saurer Lösung durch Harnstoff zerstören.

Die Nitrite lassen sich nur in Abwesenheit von Nitraten nachweisen. Für den Fall, daß eine nitratfreie Lösung vorliegt, wird dieselbe unter Zusatz von etwas Soda und Ätznatron (zur Zerstörung der zersetzend wirkenden Ammonsalze) eingedampft und wie oben beschrieben auf Nitrite geprüft.

Der Nachweis komplexer Nitrite, z. B. im Falle des Kaliumkobaltinitrits $K_3[Co(NO_2)_6]$, gelingt, wenn man in konz. Schwefelsäure löst und dann wie oben beschrieben verfährt.

Der Nachweis der Nitrosylschwefelsäure.

Die in Schwefelsäure gelöste Nitrosylschwefelsäure (bezw. Stickoxyde) weist man analog den Nitriten und Nitraten durch die Bildung von Resorufin, Orcirufin oder der Phenolfarbstoffe nach. Im ersten Fall wird durch Zusatz von festem Resorcin zu nitrosylschwefelsäurehaltiger Säure bereits in der Kälte eine Blaufärbung hervorgerufen. Bei verdünnter Säure setzt man vor der Prüfung reine, konz. Schwefelsäure zu. Stickoxyde kann man nach erfolgter Absorption in konz. Schwefelsäure wie die Nitrosylschwefelsäure nachweisen.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical **4**, 56 (1932); vergl. diese Ztschrft. **91**, 214 (1933).

[2]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **22**, 679 (1930).

Empfindlichkeit der Reaktion.

Für die Feststellung der Empfindlichkeit der Reaktion wurde durch Eindampfen der wäßrigen Lösungen ein homogenes Gemisch von 100 Teilen Natriumsulfat und 1 Teil Natriumnitrit hergestellt. Der Gehalt an $NaNO_2$ wurde nach der Methode von J. Großmann[1]) zu 1,2% gefunden (permanganometrisch ermittelt: 1,07%). 0,0059 *g* dieser Mischung, entsprechend 0,00007 *g* $NaNO_2$, gaben nach der Resorufinreaktion eine deutlich fluorescierende, rote alkalische Lösung; bei 0,0013 *g* entsprechend 0,000015 *g* $NaNO_2$ war die Lösung in konz. Schwefelsäure schwach rotviolett, die schwach rote, alkalische Lösung zeigte eine noch wahrnehmbare rote Fluorescenz. 0,0011 *g*, entsprechend 0,000013 *g* $NaNO_2$, gaben eine braune Lösung in Schwefelsäure und eine grün fluorescierende, alkalische Lösung. Es sind also noch 0,000015 *g* $NaNO_2$ durch Resorufinbildung nachweisbar. Um die Zersetzung der Nitrite beim Eindampfen ihrer Lösungen festzulegen, wurde die Lösung von 0,0026 *g* des obigen Gemisches, entsprechend 0,000031 *g* $NaNO_2$, unter Zusatz von Soda eingedampft. Der Rückstand ergab eine rotviolette Lösung in Schwefelsäure und eine fluorescierende in Sodalösung. Der Eindampfrückstand einer Lösung von 0,0017 *g* des obigen Gemisches, entsprechend 0,00002 *g* $NaNO_2$, gab eine grün fluorescierende, alkalische Lösung, also einen negativen Ausfall der Reaktion. Die Reaktion mit Phenol zeigte noch 0,00002 *g* $NaNO_2$ an.

Versuche zur Ausgestaltung dieser Nachweismethoden zur quantitativen Bestimmung der Nitrite, Nitrate und der Nitrosylschwefelsäure sind im Gang.

Der Nachweis des Nitrobenzols und des Phenols durch Resorufinbildung.

Von

Hermann Eichler, Sternberg in Mähren.

[Eingegangen am 14. Oktober 1933.]

H. Brunner und Ch. Krämer[2]) fanden, daß Nitrobenzol beim Erhitzen mit Resorcin in konz. Schwefelsäure Resorufin liefert. Das Resorcin ist auch durch Phenol ersetzbar. Durch die Bildung des in alkalischer Lösung intensiv gelbrot fluorescierenden Resorufins ist die Möglichkeit eines Nachweises des Nitrobenzols und des Phenols gegeben.

Man erhitzt möglichst wenig der zu prüfenden Substanz mit Resorcin und konz. Schwefelsäure [man kann auch die in der vorigen Abhandlung[3])

---

[1]) H. Beckurts, Methoden der Maßanalyse 2. Aufl., Teil I, S. 214 (1931); Chem. Ztg. **56**, 383 (1932); vergl. diese Ztschrft. **91**, 381 (1933).

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **17**, 1847, 1867 (1884).

[3]) Diese Ztschrft. **96**, 17 (1934).

erwähnte Lösung von 0,5—0,6 *g* Resorcin in 100 *g* Schwefelsäure verwenden] bis zur violetten Färbung oder bis zum Entweichen der SO_3-Dämpfe. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser und neutralisiert mit Soda. In der nötigenfalls filtrierten, sodaalkalischen Lösung ist das Resorufin durch die gelbrote Fluorescenz zu erkennen.

Nachstehende Verbindungen geben kein Resorufin, sondern durchweg eine gelbgrün fluorescierende, alkalische Lösung: o-, m- und p-Nitranilin, Pikrinsäure, Mono- und Dinitrophenolphthalein, 3,10-Dinitroperylen, Nitrofluorescein, Dinitrotoluol, o-Nitrotoluol, Trinitroisobutyltoluol, 4-Nitro-2-aminotoluol, 3-Nitro-4-aminotoluol, 4-Nitro-2-aminoanisol, 2,3-Oxynaphthoesäure-m-nitranilid, Dinitro-β-naphthol, o-Nitrophenol, Pikrylchlorid, Dinitrophenol, p-Nitro-p′-Dimethylaminobenzhydrol, o- und p-Nitrobenzaldehyd, o-Nitrobenzoesäure, m-Nitrophthalsäure-äthylester, o-Nitrophthalsäure, o-Nitrophenylpropiolsäure und Nitrosodimethylanilin.

Phenol gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure nach den obigen Bedingungen gleichfalls Resorufin. Phenol und Nitrobenzol geben beim Erhitzen in sodaalkalischer Lösung nach längerer Zeit eine Blaufärbung.

Der Nachweis von Kationen durch Resorufin.

Von

Hermann Eichler, Sternberg in Mähren.

[Eingegangen am 14. Oktober 1933.]

Es wurde gefunden, daß alkalische Lösungen des Resorufins mit den Lösungen der Salze gewisser Elemente charakteristisch gefärbte Niederschläge geben, welche in der intensiv gelbrot fluorescierenden Lösung im auffallenden Licht (besonders bei Verwendung eines schwarzen Hintergrundes) dunkel erscheinen und so in kleinen Mengen sehr leicht zu erkennen sind.

Man versetzt die zu prüfende neutrale oder schwach saure Lösung mit einigen Tropfen einer Lösung von 0,2 *g* Resorufin in 5 *ccm* Ammoniak und 100 *ccm* Wasser. Einen Niederschlag geben Lösungen von $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und eine ammoniumsalzfreie Lösung von $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ geben charakteristische violette Niederschläge. Eisen(2)-salze, bezw. Eisen(2)-oxydhydrat und Hydrosulfite reduzieren das Resorufin, müssen daher vor der Untersuchung oxydiert, bezw. durch Säuren zerstört werden. Es gelingt auch, frischgefällte Niederschläge von Eisen(3)-oxydhydrat und Aluminiumoxydhydrat durch Resorufin in oben beschriebener Weise sichtbar zu machen.

Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Kupfer.

Von

A. S. Komarowsky und N. S. Poluektow.

Institut der seltenen Metalle in Odessa.

[Eingegangen am 17. Oktober 1933.]

Manche Verbindungen des zweiwertigen Kupfers sind befähigt, unter Verlust einer positiven Ladung in den einwertigen Zustand überzugehen. So verwandelt sich z. B. Kupfer(2)-jodid unter Abscheidung von Jod in Kupfer(1)-jodid, Cu_2J_2; ebenso vollzieht sich die Umwandlung des schwarzen Kupferrhodanids $Cu(CNS)_2$ in weißes Rhodanid des einwertigen Kupfers. Besonders leicht tritt die Bildung des einwertigen Kupfers unter Einwirkung des Cyan-Ions ein. Dabei wird gemäß der Reaktion

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 8\,CN' \longrightarrow [Cu_2(CN)_6]'''' + (CN)_2$$

gleichzeitig mit der Bildung eines stabilen komplexen Anions $[Cu_2(CN)_6]''''$ Dicyan abgespaltet. Die oxydierende Wirkung des letzteren wird für die bekannte Benzidinreaktion auf Kupfer[1]) verwertet.

Infolge der besonders großen Stabilität des bei der oben angeführten Reaktion sich bildenden Anions $[Cu_2(CN)_6]''''$ lösen sich schwer lösliche Kupferverbindungen, wie CuS, $Cu_2Fe(CN)_6$ leicht in Kaliumcyanidlösungen, und die blaue ammoniakalische Lösung irgend eines Kupfersalzes mit dem komplexen Kation $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ wird durch Cyankalium entfärbt infolge der Verwandlung des Kupferammoniak-Ions in das komplexe Anion $[Cu_2(CN)_6]''''$.

Bei Untersuchung des Verhaltens von verschiedenen, schwer löslichen, zum Teil innerkomplexen organischen Verbindungen des Kupfers zu Kaliumcyanidlösungen wurde unsere Aufmerksamkeit auf das Verhalten des Kupferoxychinolats gelenkt.

Das o-Oxychinolin (Oxin) bildet nach Richard Berg[2]) mit dem zweiwertigen Kupfer in schwach essig- oder weinsaurer Lösung einen schwerlöslichen Niederschlag von gelbgrüner Farbe. Dieser Niederschlag, der zu einer quantitativen Kupferbestimmung dienen kann, löst sich in Kaliumcyanidlösung mit intensiv himbeerroter Farbe. Genauere Untersuchungen dieser Reaktion zeigten uns, daß diese Färbung durch die Umsetzung, die zwischen dem Dicyan, das bei der Reaktion von Kupfer(2) mit Cyankalium sich bildet, und Oxychinolin bedingt ist. Dies folgt aus dem Ausbleiben einer himbeerroten Färbung, wenn man die Reaktion so

[1]) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 150 (1931); vergl. auch diese Ztschrft. **62**, 375 (1923).

[2]) Diese Ztschrft. **70**, 341 (1927).

ausführt, daß zuerst Kupfersalz und Cyankalium zusammengebracht werden und das Oxychinolin erst nach einiger Zeit, die zur Verflüchtigung des Dicyans aus der Flüssigkeit genügt, zugefügt wird. (Die Reaktion wurde auf einer Tüpfelplatte ausgeführt.) Die himbeerrote Färbung erscheint auch nicht, wenn die Lösung, in der $[Cu_2(CN)_6]''''$ und $(CN)_2$ vorhanden sind, vor dem Zufügen von Oxychinolin mit Ätzalkali bis zur alkalischen Reaktion versetzt wird, da dabei das Dicyan zum Verschwinden kommt gemäß folgender Reaktion:

$$(CN)_2 + 2\ OH' \longrightarrow CNO' + CN' + H_2O.$$

Darum vermuteten wir, daß in der Bildung der himbeerroten Verbindung das Kupfer-Ion keine unmittelbare Rolle spielt. Das Salz des zweiwertigen Kupfers dient nur zur Bildung des für die Reaktion mit Oxychinolin nötigen Dicyans. Diese Vermutung wurde durch den folgenden Versuch, bei dem Kupfer-Ion ganz ausgeschaltet wurde und die himbeerrote Färbung trotzdem zum Vorschein kam, bestätigt. Versetzt man nämlich einen Tropfen 25%iger Cyankaliumlösung mit einem Tropfen Bromwasser und nachher mit einem Tropfen Oxychinolinlösung, so wird die Mischung himbeerrot gefärbt. Dabei reagiert Brom mit dem Überschuß von Cyankalium unter Bildung von Dicyan:

$$KCN + Br_2 \longrightarrow KBr + BrCN$$
$$BrCN + KCN \longrightarrow (CN)_2 + KBr,$$

welches mit Oxychinolin diese Färbung hervorruft. Damit ist die Rolle des Kupfer-Ions bei der sich abspielenden Reaktion klargelegt.

Diese Reaktion zwischen Kupferoxychinolat und Cyankalium haben wir für einen empfindlichen Kupfernachweis mit Hilfe einer Tüpfelreaktion ausgewertet. Die letztere wird folgendermaßen ausgeführt: Auf Filtrierpapier wird ein Tropfen einer gesättigten Lösung des Oxychinolins in konz. (etwa 80%iger) Essigsäure eingetragen. Die Mitte des Tüpfelfleckes wird nachher mit einer Capillare, die mit der Probelösung gefüllt ist, berührt, und man läßt die Flüssigkeit sich in das Papier einsaugen. Dabei fällt das Kupfer unmittelbar an der Berührungsstelle zwischen der Spitze der Capillare und dem Papier aus. Jetzt wird die Mitte des Fleckes noch mit einem Tropfen des Oxins und nachher mit 25%iger Cyankaliumlösung benetzt. In Anwesenheit von Kupfer färbt sich die Mitte des Fleckes mehr oder weniger intensiv himbeerrot. Auf diese Weise kann man in einem Tropfen (0,04 *ccm*) 0,4 γ Cu nachweisen. Diese Menge entspricht einer Grenzkonzentration 1:100000.

Diese Reaktion ist spezifisch für Kupfer in Abwesenheit von oxydierenden Substanzen. Hg, Pb, Sb, Sn, MoO_4'', WO_4'', VO_3', Ni, Co geben diese Reaktion nicht. Im nachfolgenden seien die Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse des Kupfernachweises in Anwesenheit von $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ angegeben.

Kupfer neben Quecksilber.
Erfassungsgrenze: 0,5 γ Kupfer
Grenzverhältnis: Cu:Hg = 1:1660.

Kupfer neben Cadmium.
Erfassungsgrenze: 0,6 γ Kupfer
Grenzverhältnis: Cu:Cd = 1:1620.

Kupfer neben Blei.
Erfassungsgrenze: 1,0 γ Kupfer
Grenzverhältnis: Cu:Pb = 1:320.

Diejenigen Elemente, die mit Oxychinolin stark gefärbte Verbindungen geben, können den Kupfernachweis verhindern. So geben Uranylsalze unter den angegebenen Bedingungen einen braunen Fleck; das dreiwertige Eisen färbt sich mit Oxychinolin tief schwarz. Um daher den Kupfernachweis in Anwesenheit von Eisen und Uran zu ermöglichen, verfährt man folgenderweise:

Ein Tropfen der Probelösung wird mit einem Tropfen konz. Ammoniak versetzt. Dabei bildet sich ein Niederschlag, der aus Ammoniumuranat und Eisenhydroxyd besteht; in der Lösung befindet sich Kupfer als $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$. Man verdünnt mit einem Tropfen Wasser; dann wird mit Hilfe einer Capillare nach dem Filtrierverfahren von Hemmes[1]) ein Tropfen der klaren Lösung auf Filtrierpapier, das mit Oxychinolinlösung benetzt ist, aufgetragen. Weiter verfährt man, wie oben angegeben ist.

Das Filtrieren kann wegfallen, wenn nur Eisen anwesend ist. Die Reaktion auf Kupfer kann in diesem Fall folgendermaßen ausgeführt werden:

Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Ammoniak versetzt. Mit einer Capillare wird die Flüssigkeit mit möglichst wenig Niederschlag aufgehoben. Man berührt mit der Spitze der Capillare, in der sich ammoniakalische Kupfersalzlösung und suspendierte Eisenhydroxydteilchen befinden, die Mitte des Oxychinolinfleckes auf dem Papier und läßt die Flüssigkeit sich in dasselbe einsaugen. Die Eisenhydroxydteilchen bleiben dabei in der Mitte des Fleckes und werden von einer kreisförmigen Zone, die in Anwesenheit von Kupfer Oxychinolat des letzteren enthält, umgeben. Wenn man jetzt den Fleck noch mit einem Tropfen Oxychinolinlösung und nachher mit einem Tropfen 25%iger Cyankaliumlösung betüpfelt, so bildet sich um den schwarzen Eisenoxychinolatfleck ein mehr oder weniger intensiv gefärbter himbeerroter Ring. Auf diese Weise kann man noch etwa 2 γ Cu (Grenzkonzentration 1:20000) neben der 400fachen Menge Eisen nachweisen.

[1]) F. Emich, Mikrochemisches Praktikum S. 31 (1924).

Colorimetrische Bestimmung von Kalium.

Von

S. N. Rosanow und **Walentina Alexandrowna Kasarinowa.**

Aus den Arbeiten des chemischen Laboratoriums der Abteilung für Bergbau und Geologie des wissenschaftlichen Instituts für Düngerforschung Moskau.

[Eingegangen am 2. September 1933.]

Für rasch ausführbare Serienuntersuchungen von Bodenarten auf ihren Kaliumgehalt sind die klassischen gewichtsanalytischen Methoden der Kaliumbestimmung zu umständlich und zeitraubend. Die vielen vorgeschlagenen colorimetrischen Methoden stützen sich teilweise auf teure, verhältnismäßig schwer zugängliche Reagenzien, teils leiden sie an der mangelnden Beständigkeit der benutzten Farbreaktionen. Wir haben ein von diesen Fehlern freies Verfahren ausgearbeitet, bei dem das Kalium mit $Na_3Co(NO_2)_6$ ausgefällt und der Nitritgehalt des Niederschlags durch Überführung der salpetrigen Säure in Tropäolin aus der Farbintensität der auftretenden Gelbfärbung ermittelt wird. Die Tropäolinbildung erfolgt nach M. Lombard[1]) in der alkalischen Lösung des Niederschlags mit Sulfanilsäure und Phenol. Die Ausführung der Methode erfolgt in nachstehender Weise:

Genau 1 *ccm* der zu untersuchenden ammonsalzfreien Lösung[2]), enthaltend 0,025—0,1 *mg* K_2O, wird mit 1—2 Tropfen 3%iger Essigsäure angesäuert und in einem Zentrifugierglas mit 1 *ccm* Kobaltnitritreagens (s. u.) versetzt. Man schüttelt um und läßt wenigstens 4 Stunden stehen. Man zentrifugiert 15—20 Minuten mit 2000—3000 Umdrehungen in der Minute. Dann saugt man mit einer Capillare die Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag durch 5—6 Minuten langes Zentrifugieren mit je 2 *ccm* Wasser so lange aus, bis die überstehende Flüssigkeit völlig farblos ist (meist genügt 6—7maliges Auswaschen). Nun löst man den Niederschlag unter Umrühren und Einstellen in ein siedendes Wasserbad in 5 *ccm* 0,1 n-Natronlauge

$$K_2NaCo(NO_2)_6 + 3\,NaOH = 4\,NaNO_2 + 2\,KNO_2 + Co(OH)_3.$$

Ein etwa auftretender $Co(OH)_3$-Niederschlag, der sich später wieder auflöst, stört die Bestimmung nicht.

Die alkalische Lösung bringt man in einen 100 *ccm*-Meßkolben und verdünnt sie mit 50—60 *ccm* Wasser. Nun gibt man 2 *ccm* einer Mischung

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **13**, 304 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 135 (1914).

[2]) Ammonsalze enthaltende Lösungen werden eingedampft. Der Rückstand wird geglüht und dann mit 2 *ccm* 3%iger Essigsäure aufgenommen. Hiervon wird 1 *ccm* in das Zentrifugenglas gebracht und wie angegeben behandelt.

von gleichen Teilen 10%iger Salzsäure und Sulfanilsäure-Phenolreagens (s. u.) zu, mischt und läßt 15 Minuten stehen. Dann macht man mit 10%igem Ammoniak alkalisch und füllt mit Wasser zur Marke auf.

Man vergleicht die Farbe mit der einer in gleicher Weise mit Sulfanilsäure-Phenolreagens gefärbten Standard-Nitritlösung, wobei man nur Flüssigkeitshöhen von 15—30 *mm* benutzt.

Als Reagenzien braucht man:

1. eine Standard-Nitritlösung, erhalten durch Auflösen von 0,2709 *g* chemisch reinem Kaliumnitrit zu 1 *l* oder durch Lösen von 0,4902 *g* $AgNO_2$ in Wasser, Fällen mit 0,5 *g* chemisch reinem Natriumchlorid, Auffüllen zu 1 *l* und Absitzenlassen im Dunkeln. Die Hauptnitritlösung wird 1:10 verdünnt. 1 *ccm* entspricht 0,005 *mg* K_2O.

2. Sulfanilsäure-Phenolreagens. 1 *g* Sulfanilsäure wird unter Erwärmen in 100 *ccm* gesättigter NH_4Cl-Lösung gelöst und mit 1,5 *g* Phenol und 100 *ccm* Wasser versetzt. Die Lösung ist in dunklem Glas 2—3 Wochen haltbar.

3. Natriumkobaltinitritlösung nach B. Kramer und F. F. Tisdall[1]) I. 25 *g* $CoNO_3$ + 50 *ccm* Wasser + 12,5 *ccm* Eisessig; II. 120 *g* Natriumnitrit, unter Erwärmen in 180 *ccm* Wasser gelöst. Einen Tag vor Gebrauch 1 Teil der Lösung I und 3 Teile der Lösung II mischen, die nitrosen Dämpfe absaugen und nach 5 Stunden (von K und NH_4-Verbindungen) abfiltrieren.

Da die Zusammensetzung der Komplexverbindung $K_2NaCo(NO_2)_6$ nicht konstant ist, muß man die vorgeschriebenen Reagenskonzentrationen, Fällungs- und Auswaschbedingungen stets genau einhalten. Die Bestimmung ist in Jenaer Glasgefäßen oder in sorgfältig mit Chromschwefelsäure und durch Ausdämpfen gereinigten anderen Glasgefäßen auszuführen. Bestimmungen mit reinen Kaliumsalzlösungen ergaben die Proportionalität der Färbung mit dem Kaliumgehalt (Tabelle I), die Beständigkeit der Färbung (Tabelle II) und die Möglichkeit, zu stark gefärbte Lösungen zu verdünnen (Tabelle III).

Tabelle I.

Gegeben K_2O *mg*	0,020	0,025	0,050	0,075
Colorimetrisch gefunden *mg* . .	0,020	0,0245	0,050	0,0765

Tabelle II.

Gegeben K_2O *mg* . .	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Verglichen nach . .	20′	1 h	2 h	5 h	1 Tag	2 Tagen	5 Tagen	10 Tagen
Gefunden K_2O *mg* . .	0,050	0,050	0,052	0,050	0,050	0,048	0,050	0,047

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 225 (1930).

Tabelle III.

	Nicht verdünnt	2fach verdünnt	5fach verdünnt	10fach verdünnt
Gegeben K_2O *mg*	0,10	0,10	0,50	1,0
Colorimetrisch gefunden K_2O *mg* .	0,100	0,100	0,525	1,040

Die Genauigkeit der Methode wurde weiterhin bei reinen Kaliumsalzen durch Parallelbestimmungen nach der Platinchloridmethode, unter Wägung des durch Reduktion des Kaliumdoppelsalzes erhaltenen Platins, bewiesen. Analoge Vergleiche führten wir auch bei Apatiten, Phosphoriten und Datolithen aus.

Tabelle IV.

Untersuchte Mineralien	K_2O in %	
	Chloroplatinat-verfahren	Colorimetrisches Verfahren
Phosphorite:		
Fundort Kineschma	0,40	0,42
„ Brjansk	0,94	0,94
„ Chopjer.	0,30	0,27
„ „	0,96	1,10
Apatite:		
Fundort Chibiny:		
Flotationskonzentrat I.	0,23	0,24
Flotationskonzentrat II	0,20	0,19
Apatit, mittelkörnig	0,13	0,10
„ kleinkörnig	0,12	0,12
Datolith:		
Fundort Pjatigorsk	0,56	0,54

Da bei dem Königswasseraufschluß dieser Mineralien Alkalisalze ungelöst bleiben, wählten wir den Aufschluß durch Zusammensintern mit $CaCO_3$ und NH_4Cl nach L. Smith[1]). Die Methode erfordert bei Phosphaten hohe Temperatur und einen größeren Zusatz von Ammoniumchlorid. Wir verwendeten (statt, wie gewöhnlich empfohlen, die gleiche) die doppelte Menge NH_4Cl, bezogen auf die angewendete Menge des Minerals. Die gesinterte Masse wird mit Wasser ausgezogen. Die Lösung

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **11**, 85 (1872). R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen Analyse, 17. Aufl., S. 622 (1919), S. N. Rosanow und S. S. Dragunow, Chemische Analyse von Dünger (russisch) (1933).

bringt man auf 100 *ccm* und benutzt einen aliquoten Teil zur Kaliumbestimmung. Man säuert mit Salzsäure an, dampft in einer kleinen Schale ein und glüht den Rückstand zur Entfernung der Ammonsalze (welche einen analogen Niederschlag wie Kaliumsalze geben) und verfährt mit der Lösung des Glührückstandes nach der oben angegebenen Vorschrift.

Die Aufschlußmethode nach Smith hat den Vorteil, daß der wäßrige Auszug der gesinterten Masse frei von Phosphorsäure ist, die bei einem Königswasserauszug in Lösung geht und die Kaliumbestimmung stört, da mit dem Kobaltinitritdoppelsalz Kobaltphosphat ausfällt. Der störende Einfluß der Phosphorsäure ergibt sich aus Tabelle V, die sich auf Versuche bezieht, bei denen einer KCl-Lösung, die 0,5 *mg* K_2O entsprach, wechselnde Mengen Na_2HPO_4 zugesetzt wurden.

Tabelle V.

Gegeben P_2O_5 *mg* . . .	—	1	2	3	5	10
„ K_2O *mg*	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Gefunden K_2O *mg* . . .	0,05	0,05	0,053	0,060	0,080	0,120

Die Tabelle VI gibt die Resultate vergleichender Bestimmungen bei einem Silvinit aus Mittelasien an. Hierbei war für die colorimetrische Bestimmung natürlich eine starke Verdünnung erforderlich.

Tabelle VI.

	% K_2O				
Chloroplatinatmethode .	1,20	2,40	3,72	9,77	9,52
Colorimetrische Methode	1,25	2,30	3,59	9,53	9,13

Die oben beschriebene Methode kann mit Lösungen ausgeführt werden, die Ca, Fe, Al und Na enthalten.

Zusammenfassung.

Das auf die Lombardsche Nitritreaktion gegründete colorimetrische Verfahren der Kaliumbestimmung gibt genaue, mit der Platinchloridmethode übereinstimmende Werte.

Es erfordert keine schwer zugänglichen oder teuren Reagenzien. Die auftretende Farbreaktion ist beständig. Das Verfahren eignet sich für Reihenuntersuchungen bei landwirtschaftlich wichtigen Mineralien.

Eine neue Methode zur gravimetrischen und volumetrischen Bestimmung des Quecksilbers.

Von

G. Spacu und P. Spacu.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj (Rumänien).

[Eingegangen am 20. Oktober 1933.]

Bis heute ist zur Bestimmung des Quecksilbers in Mercurosalzen, abgesehen von den klassischen gravimetrischen und volumetrischen Mercurochloridverfahren, nur die von C. A. Peters[1]) empfohlene Methode der Wägung als Mercurooxalat bekannt.

Die Peterssche gravimetrische Methode, die auf der Bildung des Mercurooxalats beruht, ist viel genauer, als die Mercurochloridmethode, hat aber in der Form, in der sie von diesem Verfasser vorgeschlagen wurde, den Nachteil, daß das Trocknen des Niederschlags sehr lange Zeit in Anspruch nimmt. Dieser Nachteil könnte aber wahrscheinlich beseitigt werden, wenn der Niederschlag mit Alkohol und Äther ausgewaschen und nachher im Vakuum getrocknet würde.

Die volumetrische Methode von Peters ist ziemlich genau und gestattet die Bestimmung der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in Gegenwart kleiner Mengen von $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen.

C. Rammelsberg[2]) bemerkte im Jahre 1838, daß aus Lösungen der Mercurosalze durch Alkalijodate Mercurojodat abgeschieden wird, ein in Wasser beinahe unlöslicher Niederschlag.

Auf Grund dieser Tatsachen haben wir versucht, eine neue Methode zur Quecksilberbestimmung auszuarbeiten, und zwar eine indirekte volumetrische durch Bestimmung des Überschusses von Kaliumjodat und eine gravimetrische Methode, die die Wägung des Niederschlags von Mercurojodat erlaubt, nachdem dieser vorher mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet worden ist.

Die zu diesem Zweck benutzten Lösungen wurden aus reinem Mercuronitrat bereitet, das keine Spur von Mercurisalz enthielt (da auch dieses mit Kaliumjodat ausfällt). Die Titer dieser Mercurolösungen wurden auf elektrolytischem Wege bestimmt.

I. Die gravimetrische Methode.

Die Arbeitsweise ist folgende:

Eine heiße neutrale oder schwach salpetersaure Lösung von Mercurosalz versetzt man tropfenweise unter ständigem Umrühren mit einem

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **24**, 402 (1900); vergl. diese Ztschrft. **41**, 573 (1902).

[2]) Pogg. Ann. **44**, 570 (1838).

Überschuß einer Kaliumjodatlösung (0,35 *g* für je 100 *ccm*). Aus warmen und mäßig konz. Lösungen scheidet sich das Mercurojodat in Form von feinen, perlmutterfarbig glänzenden Nadeln ab. Nach dem gänzlichen Erkalten der Lösung (1—1½ Stunden) filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel (Dr. König B_2), wäscht mit Wasser, Alkohol (96%ig) und Äther aus und trocknet im Vakuum. Die Quecksilbermenge wird aus dem gewogenen Niederschlag von $Hg_2(JO_3)_2$ nach der Formel:

$$\% \text{ Hg} = \frac{\text{F.a.}100}{\text{e}}$$

berechnet, in der a die Auswage, e die Einwage, F = 0,5342 (log F = 0,72772—1) ist.

Die Flüssigkeitsmenge wurde bei diesen Bestimmungen zwischen 60 und 80 *ccm* gehalten.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendet Hg *g*	Gewogen $Hg_2(JO_3)_2$ *g*	Gefunden Hg *g*	Absoluter Fehler Hg *g*
1	0,06288	0,1179	0,06298	+ 0,000094
2	0,06288	0,1178	0,06293	+ 0,000056
3	0,06288	0,1178	0,06293	+ 0,000056
4	0,06917	0,1293	0,06907	— 0,000096
5	0,05659	0,1058	0,05652	— 0,000073
6	0,05329	0,0997	0,05326	— 0,000026
7	0,07231	0,1353	0,07229	— 0,000022
8	0,06288	0,1179	0,06298	+ 0,000094
9	0,06288	0,1176	0,06283	— 0,000056
10	0,06351	0,1189	0,06352	+ 0,000013
11	0,06288	0,1176	0,06283	— 0,000056
12	0,05329	0,0997	0,05326	— 0,000026

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, ist diese gravimetrische Methode sehr genau, da sie die Bestimmung einer relativ kleinen Quecksilbermenge mit absoluten Fehlern zwischen $\pm$ 0,02 und $\pm$ 0,09 *mg* erlaubt.

II. Die volumetrische Methode.

Diese Methode beruht auf der Fällung des Quecksilbers als Mercurojodat und dem Zurücktitrieren des Überschusses von Kaliumjodat, unter Benutzung der klassischen Reaktion:

$$6\,H^{\cdot} + 5\,J' + JO_3' = 3\,H_2O + 3\,J_2,$$

wobei das freiwerdende Jod mit Natriumthiosulfat titriert wird.

Die heiße, neutrale oder schwach salpetersaure Lösung von Mercuronitrat wird mit einem Überschuß von Kaliumjodat (welcher für 10 *ccm*

Mercuronitratlösung, zwischen 18 und 35 *mg* schwankt) versetzt. In verdünnten heißen Lösungen scheidet sich das Mercurojodat in Form von feinen nadelförmigen Krystallen ab, die sich beim Umrühren sehr bald am Boden des Gefäßes ansammeln. Nach etwa 1 stündigem Stehen filtriert man durch ein quantitatives Filter und wäscht sowohl das Gefäß, in dem die Fällung vorgenommen wurde, als auch den Niederschlag gründlich aus. Dem Filtrat setzt man hierauf 0,5—1 *g* KJ, 0,5 *ccm* 2 n-Salz- oder Schwefelsäure und einige Tropfen Stärkelösung zu und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Die Menge des Quecksilbers wird aus folgender Formel berechnet:

$$g\ \mathrm{Hg} = 0{,}9374\ (\mathrm{n} - 0{,}281 . \mathrm{T} . \mathrm{c}),$$

wobei n die Menge des zur Fällung zugesetzten Kaliumjodats in *g*, T den Titer der Natriumthiosulfatlösung in *g* Jod und c die *ccm* der angewendeten Natriumthiosulfat-Lösung bedeutet.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendet Hg *g*	Zugesetzt KJO_3 *g*	Verbraucht $Na_2S_2O_3$-Lösung *ccm*	Überschuß von KJO_3 *g*	Gefunden Hg *g*	Absolute Fehler Hg *g*
1	0,03144	0,052875	5,87	0,019312	0,031460	+ 0,000019
2	0,03144	0,052875	5,90	0,019410	0,031370	— 0,000072
3	0,03144	0,052875	5,90	0,019410	0,031370	— 0,000072
4	0,03144	0,052875	5,90	0,019410	0,031370	— 0,000072
5	0,03144	0,052875	5,90	0,019410	0,031370	— 0,000072
6	0,03144	0,052875	5,90	0,019410	0,031370	— 0,000072
7	0,03144	0,052875	5,87	0,019312	0,031460	+ 0,000019
8	0,03144	0,052875	5,90	0,019410	0,031370	— 0,000072
9	0,02971	0,069980	11,60	0,038290	0,029706	— 0,000005
10	0,02971	0,069980	11,60	0,038290	0,029706	— 0,000005
11	0,02971	0,069980	11,62	0,038360	0,029640	— 0,000068
12	0,02971	0,069980	11,60	0,038290	0,029706	— 0,000005
13	0,02971	0,069980	11,54	0,038090	0,029893	+ 0,000178
14	0,02971	0,069980	11,58	0,038220	0,029770	+ 0,000060
15	0,02971	0,069980	11,59	0,038260	0,029730	+ 0,000021
16	0,02971	0,069980	11,58	0,038220	0,029770	+ 0,000060

Für die ersten acht Bestimmungen haben wir folgende Lösungen benutzt:

1. Eine Mercuronitratlösung, von der 1 *ccm* 0,003144 *g* Hg enthält,
2. eine Kaliumjodatlösung, von der 1 *ccm* 0,003525 *g* KJO_3 enthält,

3. eine Natriumthiosulfatlösung, von der 1 *ccm* 0,011708 *g* Jod entspricht.

Die für die weiteren acht Bestimmungen benutzten Lösungen waren folgende:

1. eine Mercuronitratlösung, von der 1 *ccm* 0,002971 *g* Hg enthält,
2. eine Kaliumjodatlösung, von der 1 *ccm* 0,003499 *g* KJO_3 enthält,
3. eine Natriumthiosulfatlösung, von der 1 *ccm* 0,011746 *g* Jod entspricht.

Der Titer der Thiosulfatlösung wurde mit Jod bestimmt. Diese diente nachher zur Bestimmung des Titers der Kaliumjodatlösung.

Die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers als $Hg_2(JO_3)_2$ hat den großen Vorteil, daß ein Äquivalent JO_3 bei Zusatz von Kaliumjodid und Säure sechs Äquivalente J frei macht, die dann einem Äquivalent Hg entsprechen. Dadurch wird die Genauigkeit der Quecksilberbestimmung erhöht. Der absolute Fehler dieser Methode schwankt zwischen $\pm$ 0,01 und $\pm$ 0,1 *mg* Hg.

III. Löslichkeitsbestimmungen.

Da sich in der Literatur keine Angabe über die Löslichkeit des Mercurojodats findet, haben wir diese auf analytischem Wege in folgender Weise bestimmt:

Eine Mercurojodatmenge zwischen 0,15 und 0,17 *g* wurde 2 Stunden lang, bei Zimmertemperatur mit 20 *ccm* Wasser geschüttelt. Je 10 *ccm* der filtrierten Lösung wurden darauf nach Zusatz von 0,1 *g* KJ, 0,5 *ccm* 2 n-Salzsäure- und einigen Tropfen Stärkelösung mit 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

Temperatur ° C	Dauer des Durchschüttelns in Stunden	Gelöst: $Hg_2(JO_3)_2$ im Liter *mg*
16	$^1/_2$	31,90
16	$^1/_2$	34,40
15,5	2	32,80
15,5	2	33,30

Der Mittelwert der Löslichkeit ist 33,1 *mg*.

Mit diesem Löslichkeitskoeffizienten können wir die molekulare Löslichkeit **Lm** einer gesättigten Mercurojodatlösung berechnen und damit auch das Löslichkeitsprodukt **Lp**, wobei wir annehmen, daß $Hg_2(JO_3)_2$ vollständig in $[Hg_2^{\cdot\cdot}]$ und $2\,[JO_3']$ dissoziert.

Gelöst: $Hg_2(JO_3)_2$ im Liter *mg*	Molekulare Löslichkeit **Lm** mol *g* im Liter	Löslichkeitsprodukt $\mathbf{Lp} = [Hg_2^{\cdot\cdot}] \cdot [JO_3']^2$
31,90	$4{,}25 \cdot 10^{-5}$	$3{,}07 \cdot 10^{-13}$
34,40	$4{,}58 \cdot 10^{-5}$	$3{,}85 \cdot 10^{-13}$
32,80	$4{,}37 \cdot 10^{-5}$	$3{,}33 \cdot 10^{-13}$
33,30	$4{,}44 \cdot 10^{-5}$	$3{,}50 \cdot 10^{-13}$

Die erhaltenen Werte zeigen, obwohl sie voneinander abweichen, daß das Löslichkeitsprodukt etwa $3{,}4 \cdot 10^{-13}$ ist.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit begründet:

1. Eine gravimetrische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers in Form von $Hg_2(JO_3)_2$. Ihre Genauigkeit liegt zwischen: $\pm$ 0,02 und $\pm$ 0,09 *mg* Hg.

2. Eine indirekte volumetrische Methode durch Fällung des Quecksilbers als $Hg_2(JO_3)_2$ und Rücktitrierung des Überschusses von KJO_3 mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Die Genauigkeit dieses Verfahrens liegt zwischen $\pm$ 0,02 und $\pm$ 0,1 *mg* Hg.

3. Es wurde auf analytischem Wege die Löslichkeit des Mercurojodats in Wasser bestimmt. Als Löslichkeitsprodukt wurde ein Wert von etwa $3{,}4 \cdot 10^{-13}$ bei 15,5° C gefunden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Spezifisches Gewicht. Eine Waage nach G. Scharffenberg[1]) zur schnellen und einfachen Bestimmung des spezifischen Gewichtes erlaubt eine direkte Ablesung der Dichte auf einer Skala. Bei dieser Apparatur wird zunächst das Gewicht des zu untersuchenden Körpers in Wasser durch Gegengewichte kompensiert; darauf wird durch Aufhängen an einem horizontal drehbaren Waagebalken das Gewicht in Luft ermittelt. Die Stellung des drehbaren Balkens ermöglicht sofort eine direkte Ablesung des spezifischen Gewichtes an einer geeichten Skala.

Die Verwendbarkeit des Verfahrens von Russell zur Bestimmung der Dichte von Gesteinen haben H. R. Brankstone, W. B. Gealy und W. O. Smith[2]) bestätigt. Abgesehen von der Dichte

[1]) Zentrbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont. Abt. A 1932, S. 345; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3442 (1932). — [2]) Bull. Americ. Assoc. Petroleum Geologists **16**, 915 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3442 (1932).

läßt sich fernerhin die Porosität des Materials ermitteln, wobei jedoch durch Überziehen der Probe mittels eines sehr dünnen Celluloidüberzugs verhindert werden muß, daß Quecksilber in die Poren eindringen kann, so daß man also das scheinbare und das wahre spezifische Gewicht bestimmt.

Über die Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichtes pulverförmiger Substanzen auf den leeren Raum haben R. Ruer und J. Kuschmann[1]) berichtet. Vergleichende Untersuchungen bei verschiedenen Substanzen zeigten folgendes:

Bei 850° geglühtes Kupferoxyd vermag in Pulverform bei Zimmertemperatur nur 0,00086% Luft zu adsorbieren; dieses Adsorptionsvermögen geht durch Erhitzen des Oxyds auf 1000° noch etwas, auf 0,00056%, zurück. Ebenso adsorbiert bei 1000° geglühtes Eisenoxyd in Pulverform bei Zimmertemperatur nur 0,00055% Luft. In diesen Fällen kann demnach das Vakuumgewicht, auch wenn die Substanzen in gepulverter Form vorliegen, in der üblichen Weise aus ihrem durch Wägung in Luft ermittelten Gewicht berechnet werden, da der hierbei auftretende Fehler innerhalb der Grenzen der Wägefehler liegt.

Bei 700° geglühtes pulverförmiges Eisenoxyd zeigt dagegen noch ein merkliches Adsorptionsvermögen, und zwar von 0,0025% Luft bei Zimmertemperatur. In diesem Fall muß man zur Ermittlung des Vakuumgewichtes eine direkte Wägung im Vakuum durchführen, nachdem die Substanz während der Evakuierung auf höhere Temperatur erhitzt wurde. Durch Abpumpen der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wird diese, soweit sie auf der Oberfläche adsorbiert ist, noch nicht entfernt.

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der Schwebemethode hat H. Yagoda[2]) Tabellen organischer Flüssigkeiten von D 0,866 bis 3,33 und anorganischer Lösungen von D 3,2 bis 4,76 angegeben.

Eine Schnellwaage für Dichtebestimmungen[3]) hat sich W. Krätschmar[4]) schützen lassen. Die Waage gleicht einer Briefwaage und besitzt eine quadrantförmige Skala für eine direkte Ablesung des spezifischen Gewichtes und eine auf einem Radius des Quadranten angebrachte lineare Skala, die mit einer normalen Grammteilung versehen ist. Über die lineare Skala gleitet ein Hilfsgewicht. Entgegengesetzt zu der Skala ist eine Doppelschale aus Reinnickel angeordnet, wobei die untere Schale in ein fast bis an den Rand mit Wasser gefülltes Glasgefäß eintaucht. Die Waage spielt sich nach Auflegen eines Kontrollgewichtes auf den unteren Teilstrich der Skala ein. Letzterer ist mit S = 1,000 gleichbedeutend mit dem Nullpunkt.

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **154**, 69 (1926). — [2]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 6, 4 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, 813 (1933). — [3]) Hersteller: Fa. A. Dresdner, Merseburg. — [4]) Zentrbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont. Abt. A Nr. 6, 221 (1932).

Nunmehr legt man die Probe, z. B. einen Mineralsplitter, auf die obere, in der Luft befindliche Waagschale auf und verschiebt das unterhalb der linearen Skala befindliche Schiebegewicht nach links oder rechts, bis der Zeiger des Präzisionswägependels auf den oberen Teilstrich der Quadrantskala einspielt. Man liest jetzt auf dem Schieber das Gewicht in Luft ab und legt die betreffende Probe nunmehr auf die untere Waagschale. Man kann daraufhin ohne jede Umrechnung das spezifische Gewicht direkt von der Skala ablesen.

Im Verlauf einer Stunde können etwa 50 Bestimmungen durchgeführt werden.

Die Waage wird in sechs Typen zur Untersuchung von Körpern im Gewicht von 100—500 *mg*, 400 *mg*—2 *g*, 1—5 *g*, 2—10 *g*, 10—50 *g* und 20—100 *g* hergestellt. H. Brückner.

Gasanalytische Methoden. Eine auf sicherer analytischer Grundlage aufgebaute Methode zur Bestimmung des Schwefeldioxyds in Luft bei Verdünnungen von 1:100000 bis 1:10000000 haben K. Zepf und F. Vetter[1]) beschrieben. Diese beruht auf der colorimetrischen Messung der Entfärbung einer blauen Jod-Jodkalium-Stärkelösung. Zu diesem Zweck werden 1—10 *l* Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 100—300 *l*/Stde. durch einen Viel-Kugel-Absorptionsapparat gesaugt, der zuvor mit 20—40 *ccm* einer blauen Jod-Jodkalium-Stärkelösung (hergestellt durch Vermischen von 0,0001 n-Jodlösung mit einem Gehalt von 3 *g* Kaliumjodid je 1 *l* und einer 0,4%igen klaren Stärkelösung im Verhältnis 1:1) beschickt ist. Das Reagens wird zweckmäßig erst kurz vor seinem Gebrauch bereitet, da die Lösung für das Colorimetrieren vollständig klar sein muß. Nach Abstellen des Versuchs, bei dem nicht mehr als ein Drittel des vorgelegten Jods verbraucht sein soll, wird die Lösung in den Cylinder eines Tauchcolorimeters abgelassen und die Farbtiefe bestimmt.

Für die Berechnung eines Versuchs sei folgendes Beispiel gegeben. Durchgesaugte Luftmenge: 10 *l*; angewendete Jodlösung 40 *ccm*, bestehend aus je 20 *ccm* 0,0001 n-Jodlösung mit 3 *g* Kaliumjodid im Liter und 20 *ccm* 0,4%iger Stärkelösung.

Abgelesenes Verhältnis der Höhen im Colorimeter bei Farbgleichheit: 20:11,5. Daraus ergibt sich: verbrauchtes Jod 20—11,5 = 8,5 *ccm* 0,0001 n-Jodlösung entsprechend 0,0102 *ccm* Schwefeldioxyd. Die Konzentration an SO_2 beträgt somit 1,02 *ccm/cbm*.

Diese äußerst empfindliche Schnellmethode gestattet es demnach, an Ort und Stelle innerhalb 2—6 Minuten mit einem einfachen transportablen Apparat eine Analyse durchzuführen.

Über den Bau und die Wirkungsweise eines vollautomatischen Apparates zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes von Luft an Schwefeldioxyd hat M. D. Thomas[2]) berichtet. Mit dieser Vorrichtung können Konzentrationen bis herab

[1]) Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 280 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 253 (1932).

zu 1 Millionstel % Schwefeldioxyd in Luft in Gegenwart von Kohlendioxyd bestimmt werden.

Als Absorptionsmittel dient für Schwefeldioxydkonzentrationen von 0,000001—0,0007% eine Lösung, die etwa 0,003% Wasserstoffsuperoxyd und 0,0005% Schwefelsäure enthält, bei höheren Schwefeldioxydkonzentrationen ist der Wasserstoffsuperoxydzusatz entsprechend zu erhöhen. Von der Lösung werden in dem Apparat von Zeit zu Zeit automatisch 100 *ccm* in das Absorptionsgefäß übergeführt; durch dieses wird die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 15 *l*/Min. durchgeleitet, wobei ein mit einem Gasmesser verbundenes Zählwerk die Luftmenge aufzeichnet. Die Absorption erfolgt in einem Thermostaten bei konstanter Temperatur, die Verdampfungsverluste werden also möglichst gleich gehalten. Zur Bestimmung der adsorbierten Schwefeldioxydmenge wird in der Absorptionslösung während des 20 Minuten andauernden Versuchs der Anstieg der Leitfähigkeit laufend gemessen und aufgezeichnet. Einzelheiten über den Aufbau der kompendiösen Apparatur sind in der Originalarbeit einzusehen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Absorptionsmittel der technischen Gasanalyse gegenüber Sauerstoff[1]) hat ein ungenannter Autor kürzlich verglichen. Veranlassung hierzu gaben die unangenehmen Eigenschaften der alkalischen Pyrogallollösungen.

Zu diesem Zweck wurden jeweils 100 *ccm* Luft unter gleichen Bedingungen durch eine Spiralpipette hindurchgedrückt, die nacheinander mit den zu prüfenden Absorptionsmitteln beschickt war; nach jedem Durchleiten wurde die Abnahme des Gasvolumens ermittelt. Es wurden folgende Lösungen verwendet:

Lösung 1 : 50 *g* Natriumhydrosulfit + 250 *ccm* Wasser + 40 *ccm* Natronlauge (5:7). Lösung 2: 50 *g* Natriumhydrosulfit + 250 *ccm* Wasser + 130 *ccm* Kalilauge (1:3). Lösung 3: 1 Vol. gesättigte Pyrogallussäurelösung + 1 Vol. Kalilauge (1:3). Lösung 4: Lösung von Chromoacetat in 10%iger Schwefelsäure.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Zahl der Absorptionen	Absorbiert *ccm* Sauerstoff			
	Lösung			
	1	2	3	4
1	12,1	13,0	17,4	—
2	16,8	18,1	20,3	12,7
3	19,3	19,9	20,7	18,0
4	20,2	20,4	—	20,4
5	20,6	20,6	—	20,6
6	20,8	—	—	—

[1]) Chem. Ztg. **56**, 452 (1932).

Nach diesen Werten ist eine starke Überlegenheit des Pyrogallols gegenüber den anderen Absorptionsmitteln erwiesen.

Eingehende Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Jodpentoxyd-Oleum-Suspensionen und Jod-Oleum-Lösungen für die gasanalytische Kohlenoxydbestimmung[1]) haben P. Schläpfer und C. Mosca[2]) durchgeführt.

Die Verfasser geben zunächst eine eingehende Besprechung der geschichtlichen Entwicklung der Verwendung der Suspensionen von Jodpentoxyd in Oleum zur Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd. Das Ergebnis der nunmehr abgeschlossenen kritischen Untersuchungen über die optimalen Reaktionsbedingungen und theoretischen Grundlagen kann wie folgt zusammengefaßt werden.

Das physikalische Verhalten von Jodpentoxyd-Oleum-Suspensionen ergab, daß bei Steigerung des Jodpentoxydgehaltes die Sedimentation abnimmt, dagegen bei gleichbleibendem Jodpentoxydgehalt und zunehmender Oleumkonzentration die Sedimentation ansteigt und die Suspension besser fließt.

Für die Oxydationsgeschwindigkeit des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd in Abhängigkeit von den Konzentrationen wurde folgendes festgestellt. Die oxydierende Wirkung der Suspension nimmt bei einer gleichbleibenden Oleumkonzentration von 10% SO_3 bis zu einem Jodpentoxydgehalt von rund 1% stark zu und steigt darauf annähernd linear, jedoch erheblich langsamer, weiter an. Fernerhin nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit bei gleichbleibendem Jodpentoxydgehalt mit zunehmender Schwefeltrioxydkonzentration des Oleums zu. Bei nur geringen Jodpentoxydgehalten ist diese Zunahme nur gering, wird bei steigenden Konzentrationen jedoch beträchtlich.

Für die Herstellung einer Jodpentoxyd-Oleumlösung zur Verwendung als Kohlenoxydabsorptionslösung hat sich folgende Zusammensetzung als am zweckmäßigsten erwiesen.

18 Gewichtsteile (9,5 Volumenteile) Oleum mit 10% SO_3-Gehalt werden in eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen eingefüllt und langsam unter fortwährendem leichten Schwenken der Säure mit 1 Gewichtsteil feinstgepulvertem Jodpentoxyd versetzt, wobei eine Zusammenballung des letzteren vermieden werden muß. Anschließend wird die Flasche eine Stunde lang auf einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt, worauf sie gebrauchsfertig ist. Die erhaltene Suspension setzt sich nur sehr langsam ab und kann bequem in die Orsatpipette eingefüllt werden. Eine längere Aufbewahrung der Suspension ist jedoch nicht zweckdienlich, da anderenfalls die Suspension sich verdickt, mit weiterem 10%igen Oleum verdünnt werden muß und damit in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit nachläßt.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 150 (1930); **82**, 76 (1930). — [2]) Monats-Bull. d. Schweiz. Ver. von Gas- u. Wasserfachmännern **12**, 205, 253, 286 (1932).

Bei Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Oxydation des Kohlendioxyds zeigte es sich, daß neben der eigentlichen Reaktion

$$J_2O_5 + 5\,CO = 5\,CO_2 + J_2$$

das freigewordene Jod weiterhin eine Oxydation durch den Schwefeltrioxydgehalt des Oleums gemäß der Reaktionsgleichung

$$2\,J\,(SO_3)_x + 2x\,CO = J_2 + 2x.\,SO_2 + 2x\,CO_2$$

bewirkt, so daß der tatsächliche Verbrauch an Jodpentoxyd den theoretisch benötigten bei weitem nicht erreicht. Dies wird dadurch bestätigt, daß bereits Jod-Oleum-Lösungen, wenn auch erheblich langsamer, eine quantitative Oxydation des Kohlenoxyds bewirken, die jedoch für eine gasanalytische Anwendung nicht in Betracht kommen.

Gegenüber den Kupferchlorürlösungen für die Absorption von Kohlenoxyd besitzt die Jodpentoxyd-Oleum-Suspension folgende Vorteile:

1. Sicherheit der Bestimmung, da kurz vor Erschöpfung der Wirksamkeit keine Desorption eintreten kann.
2. Der Beginn der Reaktion wird durch eine Grünfärbung der Suspension angezeigt, die nach Beendigung der Reaktion wieder verschwindet.
3. Eine Pipettenfüllung von 200 *ccm* genügt für eine rasche Oxydation von 1650 *ccm* Kohlenoxyd, wobei das abgesetzte Jodpentoxyd stets leicht aufgerührt werden kann.
4. Infolge der Ergiebigkeit ist die Suspension trotz höheren Preises des Jodpentoxyds billiger als Kupferchlorürlösung.
5. Selbst für exakte Gasanalysen ist nur eine einzige Pipette notwendig gegenüber drei Pipetten mit Kupferchlorürlösung. (Das gebildete Kohlendioxyd wird neben den Schwefeltrioxydnebeln anschließend in der Kalilaugepipette absorbiert.)
6. Indifferenz der Lösung gegenüber Sauerstoff.

Als Nachteile der neuen Methode muß man anführen die ätzenden Eigenschaften des Reagenses, ferner den Umstand, daß Äthan und seine Homologen durch die Suspension zum Teil oxydiert werden, so daß die Suspension nicht zur Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes in carburierten Gasen verwendbar ist. Gut geeignet ist sie dagegen für die gasanalytische Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes in Rauchgasen, Generator- und Wassergas und in Leuchtgas.

Als sehr zweckdienlich hat sich für die Suspension die Anwendung einer Pipettenform im Orsatapparat erwiesen, bei der die zur Oberflächenvergrößerung dienenden Glasrohre 5 *mm* inneren Durchmesser besitzen, so daß die Zwischenräume zwischen den einzelnen Röhren nicht zu eng sind. Als Halt der Rohre dient eine in den Boden eingesetzte Spirale aus dünnem Glasstab. Ferner ist die Suspension durch einen Gummiball vor Berührung mit Luftfeuchtigkeit zu schützen.

Eine neue Methode zur Naphthalinbestimmung in Gasen wurde von B. G. Simek und Z. Beranek[1]) durch Messung der Refraktion

[1]) Mitt. d. Kohlenforschungsinstituts Prag Heft 4, 208 (1932).

seiner Lösungen in n-Butyläther ausgearbeitet. Zum Überführen des Naphthalins in die Butyläther-Lösung wurden dabei zwei Arbeitsweisen vorgeschlagen:

1. Das Auswaschen des Naphthalins aus dem Gas mit gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung und Freimachen des Naphthalins aus der erhaltenen Naphthalin-Pikrinsäure-Anlagerungsverbindung durch Reduktion der Pikrinsäure zu Pikraminsäure in alkalischer Lösung mit Natriumhydrosulfit.

2. Durch Auswaschen des Naphthalins mit Eisessig und Freimachen durch Neutralisation.

Das freigemachte Naphthalin wird in 10 *ccm* n-Butyläther aufgenommen; durch Bestimmung der Änderung des Brechungsexponenten wird die Naphthalinmenge mittels einer Eichkurve oder aus einem Nomogramm ermittelt.

Für n-Butyläther wurde $n_D^{20} = 1{,}3989$ gefunden.

Die Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff hat kürzlich J. St. Lewis[1]) eingehend untersucht. Gefälltes Kupferoxyd wird bereits bei Zimmertemperatur merklich durch Wasserstoff reduziert, wobei weder eine autokatalytische Wirkung des gebildeten Kupfers noch eine Induktionsperiode beobachtet werden konnte. Verzögert wird die Reduktion jedoch durch Wasserdampf, der scheinbar mit dem Oxyd einen Komplex zu bilden vermag und durch an der Oberfläche adsorbierte Gase, wie CO_2, SO_2, H_2S, NH_3 und C_2H_2. Einzelheiten über die verwendete Apparatur (Beobachtung der Druckabnahme im geschlossenen Rohr) sind im Original einzusehen.

Eine Methode zur Messung kleinster Heliummengen für Volumina von 10^{-4} *ccm* bis herab zu 10^{-8} *ccm* haben F. Paneth und W. D. Urry[2]) beschrieben. Das Prinzip des Verfahrens beruht auf Verwendung einer Töpler-Pumpe zum Transport der Gase bei Benutzung eines Hitzdrahtmanometers. Einzelheiten über den Bau und die Arbeitsweise der Hochvakuumapparatur und das Schaltungsschema sind im Original einzusehen.

Für die Bestimmung des Luftgehaltes in Acetylen hat P. Schuftan[3]) folgende Methode angegeben, die in dem Laboratorium und den Werken der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen angewendet wird.

In einer abgekürzten Bürette werden über mit Acetylen gesättigtem Wasser 100 *ccm* der Gasprobe abgemessen. Das Gas wird darauf nacheinander in zwei mit reinem Aceton gefüllte Pipetten übergeführt, wobei bei leichtem Schwenken der Apparatur die Absorption fast augenblicklich vor sich geht. Die Absorption erfolgt in beiden Pipetten je zweimal. Beim Zurücksaugen des Gasrestes ist darauf zu achten, daß kein Aceton

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1932, S. 820. — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **152**, 110 (1931). — [3]) Autogene Metallbearbeitung **26**, 88 (1933).

in das Sperrwasser gelangt, ferner darf bei der Absorption kein Wasser in die Pipette kommen. Die Füllung einer Pipette mit 180 *ccm* Aceton kann für die Durchführung von 15—20 Analysen Verwendung finden. Die gefundenen Luftgehalte liegen im allgemeinen um etwa 0,3% zu hoch, die Genauigkeit der Methode genügt daher für Betriebsuntersuchungen vollkommen.

Die Sorptionsgeschwindigkeit von Ammoniak, Kohlendioxyd und Äthylen an Silicagel hat J. Sameshima[1]) bestimmt. Es sei auf das Original verwiesen.

Eine Meßanordnung zur Bestimmung der Adsorption von Gasen und Dämpfen aus einem Luftstrom von wechselndem Feuchtigkeitsgehalt haben M. Dubinin, S. Toropow und K. Tschmutow[2]) unter Angabe der genauen Maßeinzelheiten beschrieben. Im wesentlichen besteht sie aus einem Gefäß zur Entwicklung von Flüssigkeitsdämpfen bestimmter konstanter Konzentration, aus Reinigungs- und Trocknungsanlagen für Luft, einem Adsorptionsgefäß und zwei Strömungsmessern zur Nachprüfung der Strömungsgeschwindigkeit.

Im einzelnen wird in der Originalarbeit die Arbeitsweise bei der Messung der Adsorption von Chlor, Phosgen, Schwefeldioxyd, Diphosgen und Chlorpikrin angegeben.

Für die Trocknung von Gasen haben G. R. Schultze und J. L. Wilson[3]) die Anwendung einer Trocknungspipette empfohlen. Diese wird zweckmäßig hergestellt durch Schmelzen von Ätzkali in einer Pipette, so daß deren Wände mit einem dünnen Ätzkaliüberzug bedeckt sind.

Kritische Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Bromwasserpipette in der exakten Gasanalyse hat G. R. Schultze[4]) durchgeführt. Diese ergeben einerseits Aufschlüsse über die Beschränkung der Anwendbarkeit der Bromwasserpipette bei der Bestimmung der höheren Kohlenwasserstoffe, andererseits gelang es, infolge der leichten Oxydierbarkeit der Olefine im Permanganat ein geeignetes Absorptionsmittel für exakte Bestimmungen zu finden.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Bei Verwendung der Bromwasserpipette ist die Absorptionszeit auf ein Minimum zu beschränken, eine Berührung von Bromwasser mit Absperrquecksilber, eine Einstrahlung von direktem Licht und Arbeitstemperaturen über 25° sind zu vermeiden.

Bei Anwendung einer neutralen 3%igen Permanganatlösung entfallen diese Nachteile (Zeit, Licht, Wärme). Die Permanganatpipette erweist sich ferner dem Bromwasser überlegen bei der Analyse höhere Kohlenwasserstoffe enthaltender Gase. Sie bietet in der Abscheidung

[1]) Bull. Chem. Soc. of Japan **7**, 133 (1932). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 1100 (1931); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 814 (1933). — [3]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 5, 22 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 268 (1933). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 573 (1932).

eines sichtbaren Niederschlages einen sicheren Beweis für die Anwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe, ferner wird ein Undichtwerden von gefetteten Hähnen vermieden.

Nachteile der Permanganatpipette stellen ihre Undurchsichtigkeit und die längere Absorptionsdauer dar.

Der Hauptvorteil der Bromwasserpipette liegt in der Schnelligkeit der Bestimmung. Legt man besonderen Wert auf rasche Bestimmung, so verwendet man an Stelle von Bromwasser besser eine Bromid-Bromatlösung, aus der man einen geringen Überschuß an Brom allmählich in Freiheit setzt.

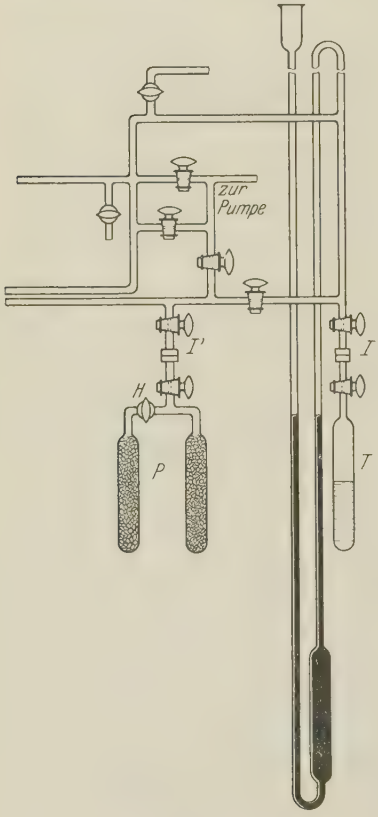


Abb. 1.

Über die Verwendung der Baro-Bürette[1]) für Gasdichte-Bestimmungen haben kürzlich H. S. Booth und K. S. Willson[2]) berichtet. Zu diesem Zweck wird an die Barobürette ein System angeschmolzen, das aus Abb. 1 ersichtlich ist. Die wichtigsten Teile dieser Ergänzungsapparatur sind die mit Aktivkohle gefüllten Rohre P und das Ausfriergefäß T, die an den Flanschen I' und I leicht abgenommen werden können.

Vor Beginn des Versuchs werden die Rohre P zwecks Entgasung der in ihnen befindlichen Kohle unter Hochvakuum auf 250° erhitzt; darauf wägt man P, stellt die Apparatur zusammen, spült mehrere Male mit dem zu untersuchenden Gas aus und pumpt auf Hochvakuum aus. Das zu untersuchende Gas befindet sich in dem Ausfriergefäß T. Nunmehr füllt man ein beliebiges Gasvolumen in die Barobürette ein, bestimmt dessen Druck, Volumen und Temperatur, evakuiert die übrige Apparatur, kühlt das linke Aktivkohlegefäß P mit flüssiger Luft, läßt die Hauptmenge des abgemessenen Gasvolumens bei geöffnetem Hahn H von der Kohle im linken Gefäß adsorbieren. Nun schließt man den Hahn H, kühlt darauf das rechte Gefäß und kondensiert das restliche Gasvolumen im rechten Gefäß P, bis in der gesamten Apparatur wiederum Hochvakuum herrscht, nimmt das Gefäß P ab und bestimmt dessen Gewichtszunahme. Die Zeitdauer einer Bestimmung wird zu 1 Stunde angegeben.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 438 439 (1931), — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 427 (1932).

Die Nachprüfung der Genauigkeit der Methode erfolgte mit reinstem Elektrolytsauerstoff.

Bei Verwendung von Dichlordifluormethan, einem Gas, dessen kritische Temperatur oberhalb Raumtemperatur liegt, war der durchschnittliche Fehler erheblich geringer.

Bei exakten Bestimmungen ist ferner die Gewichtskorrektur je *g* (im Laboratorium der Verfasser 1,0004) und die Abweichung der Dichte des Quecksilbers bei Raumtemperatur zu berücksichtigen.

H. Brückner.

Siedepunktsbestimmungen gesättigter Lösungen anorganischer Salze sowie von binären Gemischen derselben haben E. Cornec und P. Klug[1]) durchgeführt. Diese Methode erlaubt es in zahlreichen Fällen, über die Zusammensetzung derartiger binärer Salzgemische Aufschluß zu geben.

So erhält man beim Eindampfen eines Gemisches zweier Salze zunächst laufend eine Temperatursteigerung, bis plötzlich die Ausscheidung fester Krystalle eintritt (Salztemperatur). Darauf steigt die Siedetemperatur langsam an und man erhält verschiedenartige Kurven des weiteren Siedeverlaufs, je nachdem die ausfallenden Salze Mischkrystalle bilden oder nicht. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fresenius. M. Frommes.

Literatur. P. Wenger und G. Gutzeit, Manuel de Chimie analytique minérale. Verlag von George & Cie, Genf 1933. Preis 16 Schweizer Franken.

Das Buch ist als Ersatz des früheren von L. Duparc und A. Monnier, dessen zweite Auflage seinerzeit besprochen wurde[2]), bestimmt und in seinem zweiten und dritten Teil, der Beschreibung der Einzelreaktionen und des analytischen Ganges, im wesentlichen nach denselben Grundsätzen verfaßt. Auch jetzt ist der eigentliche Gang der Kationentrennung und z. T. auch der Aufsuchung der Anionen nur tabellarisch angegeben, bezw. es sind die Angaben über die Ausführung im einzelnen, wohl im Interesse der Übersicht, nur knapp gehalten.

Die $^2/_3$ des ganzen Umfangs einnehmende Beschreibung der Einzelreaktionen ist ausführlich und überall durch Formeln (auch in Ionenform) erläutert. Sie enthält auch eingehende Angaben über die Reaktionen und die Trennung der seltenen Elemente.

Bei der Beschreibung der Operationen im dritten Teil sind speziell die Aufschlußmethoden ausführlich behandelt. Der erste Teil, die allgemeine Einleitung, behandelt in knapper und doch besonders klarer Form die allgemeinen chemischen Grundbegriffe: Atomtheorie, Valenzlehre, stöchiometrische Grundgesetze, Ionentheorie, Lösungstheorie, Massenwirkungsgesetz usw.

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **41**, 1009 (1927). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **47**, 149 (1908).

In einem vierten (etwa $^1/_5$ des Umfangs einnehmenden) Teil ist die Anwendung organischer Reagenzien und der Tüpfelanalyse eingehend besprochen.

Das Buch kann als eine gute Einführung in die qualitative Analyse bezeichnet werden und enthält, wie die oben gegebene Inhaltsübersicht zeigt, viele auch für den erfahrenen Analytiker wertvolle Angaben.

W. Fresenius.

Qualitative Analyse. *Kationentrennung.* Es liegen wieder zwei Vorschläge zur Kationentrennung vor, die das Ziel haben, die Anwendung von Schwefelwasserstoff zu vermeiden.

B. Tougarinoff[1]) teilt eine Abänderung des Verfahrens von E. Defrance[2]) mit, da er gegen dasselbe in einigen Punkten Einwände erhebt. Er schlägt namentlich vor, zur Identifizierung der einzelnen Kationen in erheblichem Maß von den neuerdings angegebenen spezifischen Reagenzien Gebrauch zu machen.

Im einzelnen verfährt er folgendermaßen:

1. Man fällt mit Salzsäure und weist Silber, Mercuro-Ion und Blei in üblicher Weise nach.

2. Das Filtrat versetzt man, gegebenenfalls nach Abstumpfung des Säureüberschusses, mit Natriumsulfat und behandelt den Niederschlag mit starker, ammoniakalischer Ammontartratlösung. Diese löst Bleisulfat, welches mit Na_2S oder K_2CrO_4 nachgewiesen werden kann. Die ungelösten Sulfate führt man durch Kochen mit Sodalösung in Carbonate über, löst diese in Essigsäure und fällt das Barium mit $K_2Cr_2O_7$.

Das Filtrat hiervon macht man ammoniakalisch und läßt es längere Zeit stehen. Es fällt Strontiumchromat aus; in dem nun erhaltenen Filtrat prüft man mit $(NH_4)_2C_2O_4$ auf Calcium[3]).

3. Das Filtrat von der Sulfatfällung wird nach Neutralisation mit Ammoniak bis auf 10—15 *ccm* eingedampft, mit Salzsäure schwach angesäuert und unter Erwärmen mit portionenweise zugesetzter 30%iger Thiosulfatlösung gefällt.

a) Der Sulfidniederschlag wird mit $(NH_4)_2CO_3$ digeriert. Es lösen sich die Arsensulfide, die durch Ansäuern als gelbes As_2S_3 gefällt [im Zweifelsfall mit Bougaultschem Reagens[4]) nachgewiesen] werden. Die in $(NH_4)_2CO_3$ nicht gelösten Sulfide behandelt man mit Na_2CO_3, wodurch sich die Sulfide von Antimon und Zinn lösen. Beim Ansäuern fallen dieselben wieder aus und werden durch Kochen mit Salzsäure wieder gelöst. Man teilt in zwei Teile. Zum Nachweis des Antimons dampft man mit Natriumnitrit ein und tropft die konz. Lösung in 10 *ccm* Rhodamin-B-Lösung[5]). Das Auftreten violetter Schlieren, bezw. einer Violettfärbung, ist ein Beweis für Antimon.

Den anderen Anteil reduziert man durch Kochen der stark sauren Lösung mit Eisen, filtriert rasch, kühlt ab und fügt einige Tropfen

---

[1]) Journ. de Pharm. Belg. Nr. 11—14 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 281 (1933). — [3]) Gegen die Exaktheit der unter 2. aufgeführten Trennungen lassen sich gewisse Bedenken erheben. W. F. — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 128 (1928). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **70**, 401 (1927).

Cacothelin[1]) zu. Ist Zinn zugegen, so erhält man eine amethystrote Färbung.

b) Die auch in Na_2CO_3 unlöslichen Sulfide behandelt man mit verdünnter Salpetersäure; HgS bleibt zurück und wird in Königswasser gelöst; dessen Überschuß wird abgestumpft. Die Lösung versetzt man mit Diphenylcarbazon[2]) und tropft Sodalösung zu. Es tritt Violettfärbung ein, die, wenn die Lösung alkalisch wird, in Rotfärbung übergeht.

Die vom HgS abfiltrierte Lösung wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt; den Wismutniederschlag löst man in wenig Salzsäure und identifiziert das Wismut mit Légerschem Reagens[3]).

Das Kupfer wird an der blauen Farbe des ammoniakalischen Filtrats erkannt, notfalls mit Benzoinoxim (Cupron)[4]) nachgewiesen.

4. Im Filtrat der Fällung mit Thiosulfat zerstört man dieses durch Kochen mit Salzsäure und Salpetersäure, filtriert und fällt mit Ammoniak. Den Niederschlag löst man in Salzsäure und kocht mit Natronlauge. Es bleiben gelöst: Blei (Nachweis mit Biochromat), Zinn (Nachweis mit Cacothelin), Aluminium [Nachweis mit Morin[5])].

In Anteilen des Natronlaugeniederschlags weist man Eisen mit Ferrocyankalium, Mangan mit Ammonpersulfat und Silbernitrat, Chrom nach Überführung in Chromat mit Diphenylcarbazon[6]) nach.

5. Zu dem Filtrat der Ammoniakfällung setzt man Ammoncarbonat. Da der so entstehende $CaCO_3$-Niederschlag etwas Mn und Cr enthalten kann, löst man ihn in Essigsäure und fällt mit Ammonoxalat.

6. Das bei 5. erhaltene Filtrat wird mit einem großen Überschuß von Natronlauge bis zur völligen Austreibung des Ammoniaks gekocht und in vier Teile geteilt; in einem weist man Nickel mit Dimethylglyoxim, in einem anderen Kobalt mit Nitrosonaphthol nach, in einem dritten Anteil Cadmium mit Natriumsulfid in ammoniakalischer Lösung. (Ist Nickel oder Kobalt zugegen, so muß man bei der Prüfung auf Cadmium KCN zusetzen und filtrieren; ein nach dem Auswaschen gelber Niederschlag beweist Cadmium.)

Im vierten Anteil weist man Magnesium nach, indem man zunächst Ni, Co und Cd mit Na_2S in Gegenwart von Ammoniak ausfällt, filtriert, kocht, bis das Ammonsulfid zerstört und alles Ammoniak verjagt ist, abermals (von S- und NiS-Spuren) abfiltriert und Magnesium mit Tetraoxyanthrachinon[7]) oder Titangelb[7]) nachweist.

Das Filtrat von 6. wird mit Salzsäure neutralisiert, mit konz. Sodalösung im Überschuß versetzt und zum Sieden erhitzt.

Der abfiltrierte Niederschlag wird in Salzsäure gelöst. Von dieser Lösung setzt man kleine Anteile zu einer Mischung von 3 *ccm* 2%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, 2 *ccm* Orange IV (1 : 10000) und 2 Tropfen verdünnter

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 179 (1930). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **77**, 345 (Anm. 1) (1929). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **28**, 347 (1889). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **64**, 41 (1924); **70**, 63 (1927). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **7**, 208 (1868). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 180 (1930). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 355 (1929).

Salzsäure. Diese rote Lösung wird bei Gegenwart von Zink grün und trübt sich.

Zum Nachweis von K und Na wird eine besondere Portion gelöst, die Lösung schwach ammoniakalisch gemacht und mit Ammonphosphat, dann mit Bariumchlorid gefällt; der Bariumüberschuß wird mit Schwefelsäure abgeschieden. Das Filtrat dampft man ein, glüht zum Vertreiben der Ammonsalze und weist nach Aufnehmen mit Wasser[1]) in einem Teil der Lösung das Natrium mit $K_2H_2Sb_2O_7$ nach. (Unter dem Mikroskop charakteristische Krystalle). In einem anderen Teil der Lösung weist man das Kalium mit $Co(NO_3)_2 + NaNO_2$ in essigsaurer Lösung mikrochemisch nach.

Einen Natriumsulfid-Trennungsgang für Kationen schlägt Alberto Soldi[2]) vor. Derselbe ist eine Kombination des Vortmann-schen Ganges mit dem von R. Fresenius.

Die salzsaure (gegebenenfalls von AgCl, Hg_2Cl_2 und $PbCl_2$ abfiltrierte Lösung) wird, wenn nötig, nach Verdampfen des Salzsäureüberschusses, mit Br oder H_2O_2, dann mit Natronlauge versetzt und gekocht, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 20%iger Na_2S-Lösung im Überschuß, filtriert von den Sulfiden der Kupfer- und Eisengruppe ab und scheidet aus dem alkalischen Filtrat durch festes Ammonchlorid Aluminiumhydroxyd und Mercurisulfid aus, die man mit Salzsäure trennt. Das Filtrat dieses Niederschlags versetzt man mit Salzsäure und trennt die so gefällten sauren Sulfide wie üblich.

Der durch Natriumsulfid erzeugte Niederschlag wird mit 50%iger Salzsäure in gelinder Wärme behandelt, ein unlöslicher Rückstand kann Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium enthalten und wird nach R. Fresenius getrennt. Im Filtrat können noch Reste von Wismut (kein Blei? W.F.) und Cadmium sein, man verdünnt mit Wasser und setzt Natriumsulfidlösung zu, um sie auszufällen.

Das Filtrat wird zur Austreibung von Schwefelwasserstoff gekocht. Dann filtriert man den ausgeschiedenen Schwefel ab und fällt mit Natriumcarbonat. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salzsäure, oxydiert das Eisen mit Salpetersäure und soll nun mit NH_4Cl und NH_4OH, Eisen, Chrom und Mangan[3]) fällen; im Filtrat fällt man mit $(NH_4)_2S_2$ Kobalt, Nickel und Zink und trennt wie üblich. Aus dem Filtrat von dem $(NH_4)_2S_2$-Niederschlag fällt man mit $(NH_4)_2CO_3$ Barium, Strontium und Calcium. Der durch Na_2CO_3 erhaltene Niederschlag kann Phosphat, Borat und Fluorid enthalten. Der Verfasser gibt an, daß von diesem nur Fluorid störend wirkt, während dies bei Phosphat und Borat nicht der Fall sei. Letzteres widerspricht der allgemeinen Er-

[1]) Die so erhaltene Lösung dürfte, selbst wenn die Abtrennung der anderen Kationen so gelingen sollte, in vielen Fällen sauer reagieren, so daß man auch bei Abwesenheit von Na einen, wenn auch flockigen Niederschlag erhält. W. F. — [2]) Industria chimica 8, 159 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3980 (1933). — [3]) Mangan kann ohne Oxydationsmittel aber in Lösung bleiben. W. F.

fahrung. Daß bei Gegenwart von PO_4''' auch Mg in den Niederschlag gehen kann und nach des Verfassers Angaben nicht gefunden wird, ist nicht berücksichtigt.

Systematische Anionentrennungsgänge. Ein schon älterer Vorschlag von L. Fernandez und U. Gatti[1]), der auf der aufeinanderfolgenden Anwendung von $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ beruht, sei hier nur erwähnt, da er, abgesehen von der kaum zu bezweifelnden Unvollständigkeit der Trennungen, mehrere Angaben enthält, die einer Nachprüfung wohl kaum standhalten dürften.

A. Sconzo[2]) fällt nacheinander mit folgenden Reagenzien 1. $Cd(NO_3)_2$, 2. $Ba(NO_3)_2$, 3. $AgNO_3$, 4. $Ca(NO_3)_2$, und zwar mit 1 und 2 in essigsaurer, Natriumacetat enthaltender, mit 3 in salpetersaurer, mit 4 a in essigsaurer, b in ammoniakalischer Lösung. Nach Fällung mit 2 entfernt man den $Ba^{\cdot\cdot}$-Überschuß mit Na_2SO_4, nach Fällung mit 3 den $Ag^{\cdot}$-Überschuß mit NaCl. Auf CN', S'' und CNS' wird zunächst in besonderen Portionen geprüft.

Durch 1 werden gefällt S'', $Fe(CN)_6'''$, $Fe(CN)_6''''$ gegebenenfalls C_2O_4'' und AsO_3'''. Durch 2 werden abgeschieden SO_4'', CrO_4'', C_2O_4'' (in konz. Lösungen SiF_6'' und JO_3'). 3 fällt Cl', Br', J', CN', JO_3', CNS' und S_2O_3''. Die Fällung 4 kann enthalten F', SiF_6'', C_2O_4''. Die Fällung 5 PO_4''', SiO_2'', AsO_4'''. Hinsichtlich des Nachweises der durch 1—5 nicht gefällten, bezw. der Trennung der in den einzelnen Fällungen vorhandenen Anionen ist auf das Original zu verweisen. (Auch bei diesem Gang sind an mehreren Stellen Zweifel an der Exaktheit der Trennung naheliegend; um nur einen zu nennen, so ist es kaum wahrschemlich, daß Kieselsäure erst bei der Fällung 5 und nicht schon vorher einen Niederschlag geben sollte. W. F.)

Auch Frank J. Welcher und H. T. Briscoe[3]) haben einen systematischen Anionentrennungsgang aufgestellt, auf den bereits hingewiesen ist[3]).

Gruppe 1. Man versetzt den größten Teil der neutralen, die Anionen als Alkalisalze enthaltenden wäßrigen Lösung mit der doppelten Menge Aceton, einigen Tropfen Ammoniak und einer Lösung, die im *l* 25 *g* $Ba(NO_3)_2$ und 50 *g* $Ca(NO_3)_2$ enthält, bis zur völligen Ausfällung.

Den Niederschlag (1) (enthaltend die Barium-, bezw. Calciumverbindungen des Borats, Ferrocyanids, Thiosulfats, Arsenits, Arsenats, Carbonats, Sulfits, Chromats, Phosphats, Tartrats, Fluorids, Oxalats und Sulfats) filtriert man ab und wäscht ihn 3mal mit je 5 *ccm* Wasser. Nur das erste Waschwasser läßt man zum Filtrat (1) laufen. Dann kocht man ihn mit Wasser aus und filtriert wieder. (Rückstand 2).

In Anteilen der wäßrigen Lösung (2) prüft man mit HCl und $FeCl_3$ auf Ferrocyan, mit HCl und H_2S in der Kälte auf arsenige Säure und in der Wärme auf Arsensäure, auf Thiosulfat durch Fällen mit

[1]) Gazz. chim. ital. **53**, I, 108 (1923); durch Chem. Zentrbl. **94**, II, 1202 (1923). — [2]) Annali Chim. Appl. **23**, 215 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1220 (1933). — [3]) Chem. News **145**, 161 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 452 (1933).

$Cd(NO_3)_2$, Abfiltrieren und Versetzen des Filtrats mit $AgNO_3 + HNO_3$ (ein weißer, gelb, orange, dann schwarz werdender Niederschlag zeigt Thiosulfat an); auf Borat mit Curcumapapier.

Der in Wasser unlösliche Rückstand (2) (enthaltend die Salze des Chromats, Carbonats, Phosphats, Arsenats, Oxalats, Sulfits, Sulfats, Fluorids und einen Rest des Arsenits) wird mit Essigsäure übergossen und erhitzt. Die entweichenden Gase Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd fängt man in Baritwasser auf. Um ersteres nachzuweisen, versetzt man, nach Ansäuern mit Salpetersäure, mit Kaliumpermanganatlösung, bis diese nicht mehr entfärbt wird und fängt das nun allein entweichende Kohlendioxyd wieder in Baritwasser auf.

Der beim Behandeln mit überschüssiger Essigsäure verbleibende Rückstand (3) wird abfiltriert, ausgewaschen und mit konz. Sodalösung gekocht. Die von dem hierbei entstehenden $BaCO_3$- und $CaCO_3$-Niederschlag abfiltrierte Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und zur Vertreibung von CO_2 gekocht, nach dem Abkühlen ammoniakalisch gemacht und mit $Ca(NO_3)_2$ versetzt. Der Niederschlag (4) kann CaC_2O_4, CaF_2 und gegebenenfalls Calciumtartrat enthalten. Im Filtrat (4) sind Sulfat- und Chromat-Ion.

Den Niederschlag 4 kocht man zur Entfernung der Weinsäure mit 3 n-Essigsäure, löst den ausgewaschenen Rückstand in 3 n-Salpetersäure und erwärmt mit einigen Tropfen $KMnO_4$-Lösung. Entfärbung beweist Oxalsäure.

In Anteilen des Filtrats (4) weist man Sulfat mit $BaCl_2$ und Chromat mit H_2O_2 und Äther nach.

Das von dem Rückstand (3) getrennte Filtrat (3) prüft man, wenn nötig, in einem Teil nochmals in der Kälte und dann in der Wärme mit H_2S auf Arsenit- und Arsenat-Ion.

Einen anderen Teil prüft man (wenn Ferrocyan vorhanden ist, nach Ausfällung desselben mit Calciumnitrat in ammoniakalischer Lösung) mit Ammonmolybdat auf Phosphat-Ion.

Auf Fluor- und Tartrat-Ion, die auch zu der ersten durch $Ba(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2$ fällbaren Gruppe gehören, prüft man in besonderen Portionen, auf ersteres mit Äthylalkohol und Lithiumchlorid auf letzteres mit Kaliumacetat in essigsaurer Lösung.

Gruppe 2. Das Filtrat (1) von dem Barium-, bezw. Calcium-Niederschlag macht man mit Salpetersäure schwach sauer und fügt Zinknitratlösung zu. Es fällt Zinkferricyanid aus. Den abfiltrierten Niederschlag löst man in Natronlauge, versetzt mit $FeSO_4$ und HCl (Turnbullsblau).

Das vom Zinkferricyanid getrennte Filtrat macht man ammoniakalisch und versetzt mit $Zn(NO_3)_2$; ein weißer Niederschlag von ZnS beweist Sulfid-Ion, aus dem man H_2S freimachen kann.

Das Filtrat von ZnS wird mit $AgNO_3$ versetzt und schwach salpetersauer gemacht.

Der ausgewaschene Niederschlag der Silbersalze wird mit Mercuri-

acetat versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert, und gekocht. Nach Zusatz von 5 *g* Natriumacetat wird mit Wasser verdünnt und filtriert.

Das Filtrat enthält das Cyan. Es wird mit H_2S von Silber und Quecksilber befreit; dann weist man das Cyan durch Überführung in Rhodan nach.

Der Rest der Silbersalze von Cl′, Br′, J′, CNS′ wird mit alkalischer Natriumformiatlösung gekocht; hierbei werden AgCl und AgCNS reduziert, NaCl und NaCNS gehen ins Filtrat, darin wird letzteres mit HCl und $FeCl_3$ nachgewiesen. Zum Nachweis des Chlors wird ein anderer Teil mit konz. Schwefelsäure versetzt, wodurch Formiat und Thiosulfat zerstört werden, dann wird mit Wasser verdünnt und kurz gekocht, um CO_2 und H_2S auszutreiben. Hierauf destilliert man mit $KMnO_4$ und fängt das Chlor in einer Lösung von Anilinacetat auf. Schwarzfärbung, bezw. schwarzer Niederschlag beweist Chlor.

Der Rückstand von der Behandlung mit Natriumformiat wird mit Salpetersäure erwärmt. Silber und Silbersulfid lösen sich auf. AgBr und AgJ bleiben ungelöst. Man filtriert sie ab, reduziert mit Zink und Schwefelsäure und weist Jod und Brom wie üblich nach.

Die dritte Gruppe umfaßt Nitrat, Sulfit, Chlorat und Acetat.

Zur Prüfung auf Nitrat ist angegeben, man solle zunächst die durch Silberlösung[1]) ausfällbaren Anionen abscheiden und dann in schwach essigsaurer Lösung mit Ferrosulfat prüfen[2]), [3]).

Sulfit wird in der ursprünglichen Lösung mit $Sr(NO_3)_2$ ausgefällt. Der Niederschlag wird mit H_2SO_4 zersetzt, das entweichende Schwefeldioxyd in $KMnO_4$-Lösung geleitet.

Zur Prüfung auf Chlorat- und Acetat-Ion wird das Filtrat von der $SrSO_3$-Fällung mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht, mit $Pb(NO_3)_2$ und dann mit $AgNO_3$ im Überschuß versetzt; das Filtrat wird in zwei Teile geteilt. Der eine wird mit $NaNO_2$ und HNO_3 versetzt, das Chlorat wird zu Chlorid reduziert und es entsteht ein AgCl-Niederschlag. Aus dem zweiten Teil fällt man das Silber mit NaCl aus, setzt eine verdünnte $CuCl_2$-Lösung zu und kocht. Es entsteht ein blaßgrüner Niederschlag von basischem Kupferacetat.

Die Verfasser halten selbst ihre Vorschläge nicht für eine ideale Lösung des Problems. Man muß sich angesichts dieses und der vorher erwähnten umständlichen Verfahren immer wieder fragen, ob man sich nicht besser damit begnügt, sich durch einige Gruppenreagenzien zunächst über die An- oder Abwesenheit der Anionengruppen zu orientieren und dann Einzelprüfungen auszuführen, die durch die anderen Anionen nicht gestört werden. W. Fresenius.

Nachweis der Salpetersäure als Fuchsin. G. G. Longinescu und Gabriela Chaborski[4]) haben ein Verfahren zum Nachweis der Salpeter-

[1]) Im Original ist, offenbar irrtümlicherweise, Silbernitrat als Fällungsmittel angegeben. — [2]) Der Zweck dieser besonderen Ausführungsform ist nicht recht erkennbar. W. F. — [3]) Die Verfasser geben noch eine weitere Reaktion an, die sich auf die Bildung von Pikrinsäure gründet. — [4]) Bull. Sect. scient. Acad. Roum. **6**, 176 (1920); vergl. diese Ztschrft. **62**, 467 (1923).

säure mitgeteilt, welches auf der Bildung von Nitrobenzol beruht, das an seinem Geruch leicht zu erkennen ist. G. G. Longinescu und Th. I. Pirtea[1]) arbeiteten eine Farbreaktion zum Nachweis von Salpetersäure aus. Benzol (das etwas Toluol enthalten muß. M. F.) wird zunächst mit konz. Schwefelsäure behandelt, das bei Vorhandensein von Salpetersäure gebildete Nitroprodukt wird reduziert; das entstandene Anilingemisch kann leicht nachgewiesen werden, und zwar durch Überführung in Fuchsin mit Hilfe von Quecksilberchlorid. In einem Reagensglas wird ein wenig des auf Nitrat zu prüfenden Gemisches mit 2 bis 3 Tropfen Benzol und 1 *ccm* konz. Schwefelsäure ungefähr 1 Minute geschüttelt. Die günstigste Temperatur ist annähernd 30°. Man verdünnt mit wenig Wasser und gibt etwas Zinkpulver zu. Bei ganz kleinen Nitratmengen läßt man die Reduktion 1—2 Stunden im Gang, damit sich möglichst viel Anilingemisch bildet; bei größeren Mengen genügen 5 Minuten. Die Lösung wird dann in zwei Teile geteilt. Zu der einen Hälfte gibt man Natriumhydroxydlösung in geringem Überschuß und macht eine der bekannten Farbreaktionen auf Anilin, z. B. die mit Chlorkalk. Zu der anderen Hälfte der Flüssigkeit gibt man etwas festes Quecksilberchlorid und verdampft bis zur Trockne; dann erhitzt man vorsichtig weiter, bis an der Glaswandung eine rötlichgrüne Färbung erscheint. Durch das Quecksilberchlorid ist die Mischung von Anilin mit etwas p-Toluidin (und etwas o-Toluidin. M. F.) zu Rosanilin (im Original steht Pararosanilin. M. F.) oxydiert worden; Rosanilin bildet mit Säuren Fuchsin. Nach dem Erkalten versetzt man mit etwas Alkohol, der durch Fuchsin rotviolett gefärbt wird.

Nach diesem Verfahren konnten die Verfasser eine Menge von 1 *mg* Kaliumnitrat mit Sicherheit nachweisen. M. Frommes.

Alkalicyanid. Über die Bestimmung des Alkalicyanids in Gegenwart verhältnismäßig großer Mengen Chlorid, Bromid, Nitrat oder Sulfat durch Destillation des Cyanwasserstoffs aus mäßig starker H_2SO_4-Lösung berichten H. A. Pagel und W. Carlson[2]). Durch die Angaben von J. H. Roe[3]) ist die Praxis der HCN-Destillation in Gegenwart einer starken Säure etwas in Mißkredit geraten. Roe gibt an, daß bei höheren Temperaturen ein Verlust an HCN infolge von Hydrolyse zu Ammoniumformiat entsteht und daß der Cyanwasserstoff bei der Destillation zu schnell entwickelt wird, als daß er durch die alkalische Absorptionslösung vollständig zurückgehalten werden könnte. Pagel und Carlson haben die Angaben von Roe einer Nachprüfung unterworfen. Die Cyanidlösung wurde mit den betreffenden Salzen, Wasser und verdünnter Schwefelsäure, im ganzen etwa 250 *ccm*, in einem Destillierkolben aus widerstandsfähigem Glas destilliert. Es wurde so viel Schwefelsäure zugegeben, daß der Säuregehalt der zu destillierenden Flüssigkeit dem einer 0,35—0,6 n-Lösung entsprach. Um Stoßen und Zurücksaugen während der Destillation zu verhindern, wurde durch eine bis auf den Boden des Destillationskolbens reichende, zu einer

[1]) Bull. de Chim. pure et appl. **34** (1932). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 4487 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 1878 (1923).

feinen Capillare ausgezogene Glasröhre ganz langsam ein Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Durch einen 16 *cm* langen Kühler hindurch gelangten die Dämpfe in die Absorptionsgefäße, die ungefähr 200 *ccm* etwa 0,5 n-Natronlauge enthielten. Das erste Absorptionsgefäß bestand aus einer 5—6 *cm* weiten, 20 *cm* hohen Flasche, in deren Hals mittels eines durchbohrten Gummistopfens ein langröhriger, umgekehrter Trichter derart befestigt war, daß seine Mündung ungefähr 2 *cm* vom Boden des Gefäßes entfernt war. Das zweite Absorptionsgefäß bestand aus einer Péligotröhre. Bei der ersten Versuchsreihe wurde die Cyanidlösung schnell — in 5 Minuten — zum Sieden erhitzt und 13—15 Minuten im Sieden gehalten, wobei 60—80 *ccm* destillierten. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, daß Alkalicyanid in Gegenwart großer Mengen von Chlorid, Bromid, Nitrat oder Sulfat durch Destillation aus mäßig starker H_2SO_4-Lösung ohne Verlust infolge Hydrolyse oder Nichtabsorption von HCN genau bestimmt werden kann. Wenn das Erhitzen bis zum Sieden etwas länger — 11 Minuten — dauerte, waren die Ergebnisse im allgemeinen etwas zu niedrig (0,1—0,3%). Wurde jedoch sehr langsam auf 95° erhitzt und vor dem Destillieren 13—15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten, so waren die Resultate wesentlich (etwa 0,5%) zu niedrig. Desgleichen fielen die HCN-Werte zu niedrig aus (0,1—0,3%), wenn das zweite Absorptionsgefäß (die Péligotröhre) weggelassen wurde.

M. Frommes.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Zuckerbestimmungen. Zur Bestimmung reduzierender Zucker empfiehlt P. Wukolow[1]) erneut eine Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat enthaltende Kupferlösung, die zuerst von Soldaini[2]) als qualitatives Reagens und dann von H. Ost[3]) zur quantitativen Bestimmung vorgeschlagen wurde. Er bestimmt den Kupfergehalt seiner Kupfersulfatlösung sowie des Filtrats von dem durch Kochen mit der Zuckerlösung erhaltenen Kupferoxydal jodometrisch.

Zur Bestimmung geringer Mengen reduzierender Zucker, besonders in rohem und raffiniertem Zucker, verwendet A. Molhant[4]) eine Kombination der gewöhnlichen Titration nach Fehling und der Methode nach Bertrand. Zur Ausführung löst man 20 *g* der Probe in einem 100 *ccm*-Meßkolben in warmem Wasser, füllt nach dem Abkühlen auf, versetzt mit etwas Tierkohle und filtriert. Vom Filtrat werden

[1]) Ukrain. Chem. Journal (russ.) Wissenschaftl. Teil **6**, 173 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1482 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **16**, 248 (1877). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **29**, 637 (1890); **36**, 395 (1897). Siehe hierzu auch diese Ztschrft. **30**, 71 ff. (1891); **35**, 721 ff. (1896). — [4]) Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. **49**, 220 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2120 (1932).

50 *ccm* schwach alkalisiert und in der Siedehitze mit frischer Fehlingscher Lösung titriert, bis die Lösung eben schwach blau erscheint. Nach schnellem Abkühlen der Lösung und nachdem man die Anzahl der verbrauchten *ccm* Fehlingscher Lösung notiert hat, wird der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, und in 5—20 *ccm* Ferrisulfatlösung in Schwefelsäure (50:200) gelöst und mit 0,1 n-Permanganatlösung titriert. Dabei ist die Anzahl der verbrauchten *ccm* der Permanganatlösung × 0,00316 = Glucose oder Invertzucker, × 0,00574 = Maltose[1]). Zur annähernden qualitativen Vorprüfung versetzt man 50 *ccm* des, wie angegeben, hergestellten Filtrats, nach der Neutralisation und nachdem man es zum Sieden erhitzt hat, mit 1 *ccm* Fehlingscher Lösung. Tritt dabei Blaufärbung ein, so enthält die Probe unter 0,05% reduzierenden Zucker.

Eine andere, volumetrische Methode verwendet H. Main[2]), bei welcher er Methylenblau als Endanzeiger anwendet. Es werden dabei Flaschen mit verschiedenen Reaktionsgemischen in einem siedenden Wasserbad eine bestimmte Zeit lang erhitzt, wobei die Empfindlichkeit der Reaktion durch Verwendung von Flaschen mit dicht abschließenden Schliffen bedeutend erhöht wird. In der Originalarbeit sind Tabellen mit Korrektionen für den Einfluß des Rohrzuckers[3]) von 100—0,3% angegeben. Für Beträge unter 0,3% muß eine Fehlingsche Lösung, die Ferrocyankalium unter Zusatz von Soda enthält, verwendet werden. Der Arbeit sind Tabellen für Prozentgehalte von 0,8—0,001% beigegeben.

Zur Bestimmung reduzierender Zucker in Lebensmitteln schlagen Ch. F. Poe und F. G. Edson[4]) eine colorimetrische Bestimmungsmethode vor. Sie fanden, daß organische Nitroverbindungen zu solchen Bestimmungen gut verwendbar sind, von denen sich wiederum das Natrium-2,4-dinitrophenol als am geeignetsten erwies. Man wendet von demselben zwei Lösungen an, von denen die Lösung 1 für Zuckergehalte von 1—10% dient, während die Lösung 2 für höhere Zuckergehalte bestimmt ist. Zur Herstellung von Lösung 1 löst man einerseits 8 *g* des Natrium-Dinitrophenolats, sowie 5 *g* Phenol in 200 *ccm* 5%iger Natronlauge und andererseits 100 *g* Seignettesalz in 700 *ccm* Wasser, mischt die Lösungen und füllt auf 1 *l* auf.

Bei der Lösung 2 wird kein Phenol zugesetzt, sonst enthält sie die gleichen Bestandteile in gleichen Mengen in 1 *l* wie Lösung 1.

Zur Bestimmung stellt man eine Lösung der zu untersuchenden Substanz her und verdünnt dieselbe in entsprechender Weise, dann gibt man 1 *ccm* derselben in ein Zuckerbestimmungsrohr nach Folin-Wu[5]) und 3 *ccm* des dem ungefähren Zuckergehalt entsprechenden Reagenses. Man stellt das Rohr auf 6 Minuten in ein kochendes Wasserbad, kühlt es

[1]) Aus dem vorliegenden Referat ist nicht ersichtlich, wie aus dem zuerst abgelesenen Verbrauch an Fehlingscher Lösung auf die Zuckermenge geschlossen wird, bezw. warum man die doppelte Bestimmung ausführt. W. D. — [2]) Intern. Sugar. Journ. **34**, 213 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1538 (1932). — [3]) Vergl. E. Meissl, diese Ztschrft. **22**, 590 (1883). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 300 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **63**, 206 (1923).

dann 3 Minuten in fließendem Wasser und füllt es mit kaltem Wasser auf 25 *ccm* auf. Danach bringt man es in das Colorimeter und vergleicht mit einer in gleicher Weise hergestellten Glucoselösung. Die Seite des Colorimeters mit der unbekannten Lösung wird auf 20 eingestellt und die Standardlösung bis zur Farbgleichheit verändert. Aus dem Durchschnitt von 5 Ablesungen berechnet man den Prozentgehalt an reduzierenden Zuckern. Bei den gewöhnlichen Sirupen, Gelees, Marmeladen und Fruchtsäften stören die natürlichen Färbungen die Genauigkeit der Methode nicht. Bei sehr stark gefärbten Substanzen, wie Melassen, ist eine vorherige Entfärbung notwendig, wozu meistens neutrales Bleiacetat angewendet wird, doch kann die Klärung auch durch Verwendung von Aluminiumhydroxyd, Fullererde, Kohle und trockenem basischen Bleiacetat vervollständigt werden, da alle diese Substanzen die Genauigkeit der Methode nicht beeinflußten. Es wurden Lösungen mit wechselnden Gehalten von 0,5—3% mit 1%iger Glucoselösung verglichen, wobei sich eine völlige Genauigkeit der Methode ergab, da die Intensität der Färbung dem Glucosegehalt direkt proportional ist. Auch Zusätze von Saccharose, die bis zu 70% betrugen, hatten auf die Bestimmung der Glucose keinen Einfluß.

Die Zeitdauer der Erhitzung, die sich bei 6 Minuten als völlig genügend erwies, kann aber auch unbeschadet der Intensität der Färbung bis auf 25 Minuten ausgedehnt werden.

Die an verschiedenen Lebensmitteln im Vergleich mit der offiziellen Methode nach L. S. Munson und P. H. Walker[1]) ausgeführten Bestimmungen zeigten gute Übereinstimmung, doch ergab die colorimetrische Methode meist etwas höhere Werte.

Zur Bestimmung reduzierender Zucker in Sirupen, Blut, Cerebrospinalflüssigkeit, Milch und Harn schlägt T. Ugarte[2]) vor, eine alkalische Lösung von Kupferhydroxyd in Glycerin zu verwenden, die so eingestellt ist, daß 1 *ccm* derselben 1 *mg* wasserfreier Glucose entspricht. Das von Ugarte vorgeschlagene Verfahren beruht darauf, daß die zu untersuchende Flüssigkeit allmählich so weit verdünnt wird, daß 0,9 *ccm* derselben oder etwas mehr zur völligen Reduktion von 1 *ccm* der Kupferlösung ausreichen. Der Zuckergehalt wird dann aus der vorgenommenen Verdünnung berechnet.

L. S. Munson und P. H. Walker[3]) haben, um eine Standardmethode für Amerika zu schaffen, auf Grund einer kritischen Würdigung aller älteren Vorschläge folgende Arbeitsweise als für alle reduzierenden Zuckerarten einzuhaltende festgelegt und Tabellen für die einzelnen Zucker angegeben.

Je 25 *ccm* Kupfersulfatlösung und alkalischer Seignettesalzlösung[4]) werden in einem 400 *ccm*-Becherglas aus Jenaer Glas, das mit einem

[1]) Assoc. Official. Agr. Chem. Methods of Analyses S. 78 (1920); vergl. auch das nächstfolgende Referat. — [2]) Ann. Asoc. quim. Argentina **19**, 137 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1274 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 663 (1906); vergl. auch diese Ztschrft. **55**, 288 (1916). — [4]) Die Fehlingsche Lösung ist die übliche: 34,639 kryst. Kupfervitriol in 500 *ccm* und 173 *g* Seignettesalz + 30 NaOH in 500 *ccm*.

Uhrglas zu bedecken ist, mit 25 *ccm* Zuckerlösung (gegebenenfalls weniger) und dest. Wasser bis zum Gesamtvolumen versetzt und auf einem Asbestdrahtnetz mit einer Bunsenflamme solcher Größe erhitzt, daß in 4 Minuten der Siedepunkt erreicht ist, und dann noch 2 Minuten im Sieden erhalten. Ohne zu verdünnen filtriert man durch einen mit Asbest beschickten Gooch tiegel, wäscht mit Wasser von 60°, nun mit je 10 *ccm* Alkohol und dann Äther, trocknet 30 Minuten bei 100° und wägt nach dem Abkühlen das Cuprooxyd[1]).

P. A. Shaffer und A. F. Hartmann[2]) schlagen vor, statt der Wägung des ausgeschiedenen Cuprooxyds, dasselbe jodometrisch zu bestimmen, indem man es in einem angesäuerten Gemisch von Kaliumjodat und Kaliumjodid löst und den Jodüberschuß mit Thiosulfat titriert.

Da die Ergebnisse von Shaffer und Hartmann von denen nach Munson und Walker etwas differieren, haben G. L. Marsh und M. A. Joslyn[3]) vergleichende Untersuchungen angestellt.

Da von Munson und Walker die Genauigkeit der Kupferbestimmung durch Wägung als Cuprooxyd festgestellt ist, liegt die Ursache der Differenzen offenbar an den verschiedenen Bedingungen, unter denen die Reduktion ausgeführt wird, denn Shaffer und Hartmann halten sich nicht genau an die von Munson und Walker aufgestellten Bedingungen. Sie benutzen zur Reduktion einen 3—400 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben und bedecken ihn mit einem kleinen Becherglas, während dagegen Munson und Walker ein 400 *ccm*-Becherglas vorschreiben, welches mit einem Uhrglas zugedeckt wird. Daß die Art des Gefäßes auf die Reduktion nicht ohne Einfluß ist, ist schon von F. A. Quisumbing und A. W. Thomas[4]) in einer Arbeit besprochen worden, nach der man die Oberflächenoxydation und die katalytische Wirkung der Gefäßwände berücksichtigen muß, sowie den Einfluß des Luftdrucks auf die Siedetemperatur. Es wurde daher diese Frage sowie auch der Einfluß, welchen die Schnelligkeit der Erhitzung ausübt, nachgeprüft.

Bei den Versuchen von Marsh und Joslyn ergab sich, daß die Art des benutzten Gefäßes keine so große Rolle spielt. In bezug auf die Erhitzung konnte festgestellt werden, daß bei etwa 50° die Reaktion einsetzt, daß bei 70° etwa 50% der Dextrose auf das Kupfer reduzierend einwirken und erst bei 102—103° die Gesamtmenge der Dextrose (99%) ihre reduzierende Wirkung ausgeübt hat; dabei ist aber in bezug auf die Schnelligkeit der Erhitzung kein Unterschied zu bemerken, weshalb es sich gleich bleibt, ob die Kochtemperatur in 3, 4 oder 5 Minuten erreicht wird.

Zum Nachweis künstlichen Invertzuckers mittels der Lävulosinmethode[5]) speziell in Honig gibt C. I. Kruisheer[6]) eine

[1]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **55**, 288 (1916). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **45**, 365 (1921); vergl. diese Ztschrft. **88**, 395 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 368 (1932). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 1503 (1921); vergl. diese Ztschrft. **75**, 306 (1928). An letzterer Stelle muss es Z. 11 v. u. heißen „in dem Wasserbad" statt „auf dem Wasserbad". — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **84**, 469 (1931). — [6]) Chem. Weekbl. **29**, 38 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2398 (1932).

Verschärfung der Methode an, die in der Abscheidung störender Begleitstoffe durch alkoholische Bariumhydroxydlösung besteht. 25 *g* Honig, in 200 *ccm* Wasser gelöst, werden zuerst mit 15 *g* Preßhefe vergoren und nach Neutralisation der Gärflüssigkeit mit Bariumhydroxyd auf 100 *ccm* eingedampft. Darauf gibt man 200 *cm* 90%igen Alkohol und 50 *ccm* gesättigtes Baritwasser zu und filtriert. Im Filtrat bestimmt man dann durch Inversion nach 5 Minuten und nach 3 Stunden das Lävulosin aus der Differenz der Reduktionswerte. Bei Honigkuchen verreibt man 50 *g* der Krume mit Wasser, füllt auf 500 *ccm* auf und vergärt 400 *ccm* des Filtrats mit 20 *g* Preßhefe. Dann wird weiter wie oben verfahren. In reinen Honigen fand Kruisheer keine Spur von Lävulosin, dagegen reichlich in Kunsthonigen, ebenso wurde nach 4stündigem Erhitzen von Honigen in siedendem Wasser keine Lävulosinbildung bemerkt und erst nach 24stündigem Erhitzen wurden Spuren desselben gefunden.

Mit der Bestimmung kleiner Invertzuckermengen neben Rohrzucker[1]) haben sich A. H. Edwards und S. J. Osborn[2]) beschäftigt. Sie weisen auf den Einfluß des Rohrzuckers auf die Invertzuckerbestimmung hin, dessen Berücksichtigung sie bisher nur in den Herzfeldschen[3]) Arbeiten finden und geben eine genaue Arbeitsvorschrift. Vor allem ist auf die Herstellung der Fehlingschen Lösung Gewicht zu legen. Die Kupferlösung soll genau 210 *mg* Cu in 10 *ccm* enthalten. Bei der Seignettesalzlösung setzen sie auf 173 *g* Kalium-Natrium-Tartrat so viel filtrierte titrierte Natronlauge zu, daß sie 65 *g* NaOH enthält.

Zur Klärung wird eine kalt gesättigte Lösung von neutralem Bleiacetat und zur Entbleiung eine je 5 *g* Natriumoxalat und Mononatriumphosphat in 100 *ccm* enthaltende Lösung benutzt.

Zur Bestimmung selbst kann man von einer Lösung mit 2,5 *g* Trockensubstanz ausgehen. Man löst in heißem Wasser, gibt die Lösung in einen 200 *ccm*-Meßkolben, kühlt ab, gibt 10 *ccm* der neutralen Bleiacetatlösung hinzu, füllt zur Marke auf, schüttelt durch und filtriert. Zu 100 *ccm* Filtrat gibt man 10 *ccm* Oxalat-Phosphatlösung und filtriert. Dann gibt man mit einer Pipette je 25 *ccm* Fehling A und B in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben, fügt 50 *ccm* der geklärten und entbleiten Zuckerlösung hinzu und erhitzt nach einer der folgenden Methoden:

I. Quisumbing und Thomas[4]).

II. 2 Minuten Kochmethode. Man stellt den Kolben in einen elektrischen Heizapparat, der so eingestellt ist, daß 100 *ccm* Wasser in genau 2 Minuten die Kochtemperatur erreichen. Sobald die Lösung zu kochen beginnt, nimmt man den Kolben aus dem Heizapparat, fügt sofort 100 *ccm* Wasser zu und kühlt auf Zimmertemperatur ab.

Den Cuprooxydniederschlag läßt man sich absetzen und filtriert alsbald unter Dekantieren durch einen Goochtiegel. Die Menge des Cuprooxyds bestimmt man am besten jodometrisch.

---

[1]) Vergl. hierzu E. Meissl, diese Ztschrft. **22**, 590 (1883); A. Herzfeld, diese Ztschrft. **26**, 253 (1887); vergl. auch H. Main, dieses Heft S. 52. — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 42 (1933). — [3]) a. a. O. — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 306 (1928) und S. 54 dieses Heftes Anm. 4.

Der Arbeit sind ausführliche Tabellen über die dem Cu-Verbrauch entsprechenden Invertzuckermengen für die verschiedenen Gehalte an Trockensubstanz und Saccharose beigegeben.

Zur Zuckerbestimmung in Wein ist von Th. v. Fellenberg und St. Krauze[1]) eine titrimetrische Methode ausgearbeitet worden, welche an Stelle der gravimetrischen für die Neuauflage des Schweizer Lebensmittelbuches in Aussicht genommen ist. Die Verfasser haben sich durch Versuche überzeugt, daß die titrimetrische Methode von Th. v. Fellenberg[2]) bei Wein mit dem bisher üblichen gewichtsanalytischen Verfahren genügend übereinstimmende Werte liefert.

Die Bestimmung erfolgt durch eine direkte Reduktion und eine solche nach der Inversion. Zur direkten Reduktion neutralisiert man 50 *ccm* Wein mit Lauge gegen Azolithminpapier und destilliert davon $^2/_3$ ab, bringt den Rückstand in einen 100 *ccm*-Meßkolben, in welchem man ihn mit 5 *ccm* Bleiessig versetzt, füllt zur Marke auf und filtriert. Aus dem Filtrat wird das Blei durch Zugabe einer Messerspitze Natriumsulfat (wasserfrei) ausgefällt und nochmals filtriert. In dieser Lösung bestimmt man den Zucker titrimetrisch nach v. Fellenberg.

Zur Reduktion nach der Inversion destilliert man von 50 *ccm* des nicht neutralisierten Weines $^1/_3$ ab, spült den Rückstand in einen 100 *ccm*-Meßkolben, verdünnt auf etwa 40 *ccm* und erhitzt im siedenden Wasserbad nach Zugabe von 0,5 *ccm* konz. Salzsäure 30 Minuten lang. Darauf kühlt man ab, neutralisiert mit Lauge, gibt 5 *ccm* Bleiessig zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und behandelt die Lösung weiter wie oben angegeben. Durch Subtraktion des vor der Inversion gefundenen Zuckers und Multiplikation der Differenz mit 0,95 erhält man *g* Rohrzucker im Liter Wein.

Eine Absorption des Zuckers bei der Bleifällung findet, wie die Versuche bewiesen, nicht statt[3]). W. Dehio.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

F. Neumüller. H. Brückner.

Leder und Gerbereiprodukte[4]). Über die Bestimmung von Asche und Auswaschbarem in vegetabilisch gegerbtem Leder bei Gegenwart von Bittersalz hat M. Bergmann[5]) nähere Angaben gemacht. Zuerst kommt der Verfasser auf seine Versuche zu sprechen, durch die einwandfrei nachgewiesen wurde, daß Bittersalz bei einer Temperatur von 100° C 5 Moleküle Krystallwasser rasch und das 6. langsam

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **23**, 77 (1932). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **11**, 150 (1920); vergl. diese Ztschrft. **75**, 313 (1928). — [3]) Das steht im Widerspruch zu den Versuchen von L. Grünhut und mir [Diese Ztschrft. **59**, 426 (1920)]. W. F. - [4]) Fortsetzung und Schluß des Berichtes in dieser Ztschrft. **95**, 452 (1933). — [5]) Gerber **58**, 72 (1932): durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1404 (1932).

verliert, während das 7. Molekül erst bei einer Temperatur von 500 bis 600° C entweicht. Wird Bittersalz stärker geglüht, so entsteht zunächst basisches Sulfat und schließlich Magnesiumoxyd. Die Bildung von MgO kann aber schon bei einer Temperatur von 500—600°C erfolgen, sobald schwer verbrennbare Kohle zugegen, ist und zwar spielt sich dabei folgender Vorgang ab: $2\,MgSO_4 + C = 2\,SO_2 + CO_2 + 2\,MgO$. Diese Reaktion tritt besonders bei Gegenwart von Glykokoll oder Hautpulver ein, während Tannin gar keine und Traubenzucker und Catechin nur geringe Zersetzung des Magnesiumsulfats bei dunkler Rotglut bewirken. Aus den Versuchen ist ersichtlich, warum bei Lederanalysen Aschegehalt und Gehalt an auswaschbaren Mineralstoffen in Gegenwart von Bittersalz in starkem Mißverhältnis zu einander stehen. Um einwandfreie Resultate zu erzielen ist es notwendig, die basischen Magnesiumsalze in der Asche durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Magnesiumsulfat überzuführen und diesen Rückstand zu wägen.

Eine einfache Methode des Formolnachweises im Leder beschreibt A. Küntzel[1]). P. Chambard[2]) hat vor kurzem eine Methode des Formolnachweises im Leder angegeben, die auf der Anwendung des Reagenses von H. Grosse-Bohle[3]) beruht. Das zu prüfende Leder wird hierbei mit Salzsäure aufgekocht und die Anwesenheit von Formol durch Blauviolettfärbung der Lederstücke, bezw. der Salzsäurelösung erkennbar gemacht. Die Nachteile dieser Methode bestehen darin, daß man erstens, wie Chambard selbst mitteilt, etwa 12 Stunden warten muß, bis man einen negativen Ausfall der Reaktion als sichergestellt annehmen darf, und zweitens ist die Reaktion bei dunkel gefärbten Leder nicht anwendbar. Der Verfasser weist nun auf eine viel bequemere Methode hin, die auf der von A. Ewald[4]) gefundenen Kollagenreaktion mittels Formols beruht. Ewald hat gezeigt, daß formolgegerbtes Kollagen beim Kochen zwar genau so schrumpft wie ungegerbtes Kollagen, daß es sich aber beim Abkühlen wieder zum Teil ausdehnt. Bei freien Fasern beträgt die Verkürzung durch Kochen 66% und die Wiederausdehnung beim Abkühlen führt zu einer zurückbleibenden Verkürzung von 33%, d. h. die geschrumpfte Faser dehnt sich aus, bis sie doppelt so lang ist wie im geschrumpften Zustande. Dieser Wechsel zwischen Schrumpfung und Wiederausdehnung kann beliebig oft wiederholt werden. Ewald erkannte diese Reaktion als spezifisch für Kollagen, doch kann sie ebenso gut zum Nachweis einer Formolgerbung bei Leder benutzt werden. Die Reaktion kann nicht nur an einzelnen Fasern des Leders angestellt werden, sondern es können ganze Lederstücke verwendet werden. Allerdings ist der Schrumpfungsgrad bei Lederstücken ein viel geringerer als bei einzelnen Fasern. Das Lederstück (bei dickem technischen Leder schneidet man mit einer Rasierklinge ein Stück des Narbens ab) wird kurz geweicht, aufgekocht und sofort nach dem Schrumpfen in kaltes Wasser gebracht, wo man das Wiederausdehnen verfolgen kann. Bei

[1]) Collegium 1932, S. 344. — [2]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **14**, 258 (1930). — [3]) Vergl. diese Ztchrft. **70**, 72 (1927). [4]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **105**, 135 (1919).

sehr festen und dichten Lederproben verläuft dieser Wiederausdehnungsvorgang verhältnismäßig langsam, und in diesem Falle ist es zweckmäßig, das Augenmerk auf die erneut einsetzende Verkürzung bei wiederholtem Hineinbringen des Stückes in kochendes Wasser zu richten, die immer sehr viel schneller erfolgt als die Wiederausdehnung beim Abkühlen. Leder, die nicht mit Formol gegerbt sind, ändern sich, wenn sie einmal geschrumpft sind, beim Wechsel von kaltem und heißem Wasser nicht mehr. Lockere Ledergewebe (Stücke von den Flanken) eignen sich für die Reaktion am besten.

Einen Artikel zur Frage der Wertbemessung eines Gerböls, bezw. Lederfettungsmittels veröffentlicht J. Wagner[1]). Der Verfasser bespricht die Prüfungsmethoden für die bei der Lederherstellung zur Verwendung kommenden Öle und Fette. Für die Beurteilung von Fettprodukten unterscheidet der Verfasser zwei Gesichtspunkte: 1. Die Bewertung vom Standpunkte der Ökonomie, d. h. der Ausgiebigkeit des Fettproduktes; 2. die Bewertung vom technologischen Standpunkte, d. h. die Ermittlung seiner fettenden Wirkung. Zur Bewertung nach 1 genügt im wesentlichen die chemische Analyse, die sich in der Hauptsache auf die Bestimmung von Wasser, mineralischen Bestandteilen, unveränderten Naturfettstoffen (Neutralfett), chemisch behandelten Anteilen (sulfurierten, oxydierten), Unverseifbarem (Mineralöl), besonderen chemischen Zusätzen (organischen Lösungsmitteln usw.) erstreckt. Die Beurteilung nach 2 d. h. die vom gerbereichemischen Gesichtspunkt erfordert außer der Analyse noch die Kenntnisse der physikalischen Eigenschaften, die durch praktische Erprobung in Betriebsversuchen erhalten werden. So würden hier z. B. Affinitätsmessungen, d. h. die Ermittlung der besonderen Anziehungskräfte pflanzlicher und tierischer Öle zu der Lederfaser bei der Bewertung gute Dienste leisten. Der Verfasser verweist in diesem Falle auf das Buch von W. Schindler[2]), in dem wertvolle Literaturangaben und eigene Erfahrungen zusammengefaßt sind. — Im besonderen bespricht nun Wagner die Emulsionsöle, die heute immer mehr an Bedeutung gewinnen. Im allgemeinen kann man bei dieser Art der Fettungsmittel die Fettgrundlage und den Verteiler d. h. Emulgator unterscheiden. Das Fettungsmittel ist da meist ein Neutralfett, das mit Hilfe des Emulgators in wässriger Dispersion angewendet wird. In manchen Fällen kann auch der Emulgator zum Fettungsmittel selbst werden, wie es z. B. bei den Seifen in der Chromlederfettung der Fall ist. Die wichtigsten ledertechnischen Emulgatoren sind: Seifen im gewöhnlichen Sinne, sulfurierte Öle, Oxyfettsäuren, und in neuerer Zeit Naphthensäuren (Sulfosäuren) und die Netzmittel, bezw. synthetische Emulgatoren. Was die mit Seifen hergestellten Emulsionen anbelangt, so ist hier eine analytische Bewertungsmöglichkeit durch vorliegende Versuchsergebnisse am leichtesten. Schwieriger ist die Beurteilung der sulfurierten Öle; hier ist es zweckmäßig, neben der chemischen Analyse vor allem physikalische Prüfungen anzuwenden,

[1]) Gerber **56**, 139 (1930); **57**, 145 (1931). — [2]) Die Grundlagen des Fettlickerns (1928).

da dem Fettungsprozeß ein physiko-chemischer Vorgang zu Grunde liegt. Der Verfasser erinnert an die Fettaufnahme, der nach seiner Ansicht so manche Adsorptionsregel zugrunde liegt, ferner an die Gesetze der Grenzflächenerscheinungen, Oberflächenspannung, der Benetzungserscheinungen und vor allem der Kältebeständigkeit. Besonders auf letztere Prüfung legt der Verfasser bei sulfurierten Ölen großen Wert, da solche Öle auch bei tieferen Temperaturen flüssig bleiben und dadurch handlicher sind. Auch die Ausschlagfreiheit ist bei kältebeständigen Ölen bedeutend größer. Falls ein Lederöl Mineralöl enthält, so ist es angebracht, dieses abzutrennen und gesondert auf seine Kältebeständigkeit zu prüfen. Ferner ist für die Bewertung der Kältebeständigkeit auch der Wassergehalt eines Öles zu berücksichtigen. Der Verfasser bespricht weiterhin das Verhalten der Lickeröle beim Verdünnen und schlägt vor, das Emulgierungsvermögen nicht nur in der unbewegten, sondern auch in der bewegten (geschüttelten) Emulsion zu prüfen. Der Feinheitsgrad der Ölverteilung im Licker steht in Beziehung zur Aufnahme des Öls durch das Leder. Neutralfett und Mineralöl werden vom Sulfonat mit emulgiert, vorausgesetzt, daß sich die Zusätze im sulfonierten Öl klar lösen und daß jedes Ölteilchen des Gemisches so aufgebaut ist, daß der Kern des für sich allein emulgierenden Neutralöls eine Umhüllung von Ölsulfonat besitzt. Die Richtigkeit letzter Annahme konnte Wagner durch experimentelle Beweisführung stützen.

Untersuchungen an Gerbstoffen und gerbstoffhaltigen Lösungen hat Th. Fasol[1]) ausgeführt. Der Verfasser weist in bezug auf die Gerbstoffbestimmung darauf hin, daß man bei der Fällung von Nichtgerbstoffen mit frisch geglühtem Magnesiumoxyd im Gegensatz zur Filter-Methode stets zu niedrige Resultate erhält. Die Fällung war in der Hauptsache abhängig von der Menge des verwendeten Magnesiumoxydes, von der Konzentration der gerbstoffhaltigen Lösung und vom p_H-Wert. Ferner hat der Verfasser das Verhalten des Zuckers, bezw. der zuckerähnlichen Stoffe in den Gerbstoffen untersucht. Die Hoffnung, man könne mittels Magnesiumoxyds Fehlingsche Lösung reduzierende Stoffe entfernen, erwies sich als trügerisch, da mit steigenden Magnesiumoxydmengen fallende Werte für den Zuckergehalt gefunden wurden. — Fasol gibt dann noch eine einfache Methode zur Feststellung von Säure in Gerbstofflösungen bekannt. Dieselbe beruht auf der konduktometrischen Titration nach J. M. Kolthoff[2]). Die Schaltung bei der Widerstandsmessung wurde dabei insofern abgeändert, als der Sekundärstrom des Induktoriums zwischen Tripelpunkt und Gleitkontakt, das Telefon an die beiden Enden des Meßdrahtes gelegt wurde. Die Genauigkeit der Ablesung wird dadurch wesentlich gesteigert. Da bekanntlich die Leitfähigkeit der Lösung der reziproke Wert des Widerstandes ist und dieser durch den Ausdruck $W_X = \frac{a}{b} \cdot W_R$ bestimmt ist, wobei a und b die beiden sich auf 1000 ergänzenden Abschnitte auf der Meßbrücke und W_R den

[1]) Collegium 1931, S. 610. — [2]) Konduktometrische Titrationen (1923).

am Rheostaten abgestöpselten Widerstand bedeuten, kann man an Stelle des Widerstandes, bezw. der Leitfähigkeit den Proportionalwert $\frac{1000-a}{a}$ oder, da es sich nur um den Richtungswechsel handelt, auch den abgelesenen Abstand (a) des Schleifkontaktes vom Ende des Meßdrahtes in Rechnung stellen. Die Werte werden graphisch als Funktion der Titermengen aufgetragen; der Neutralisationspunkt wird durch graphische Extrapolation gefunden. Da man bekanntlich mittels der konduktometrischen Titration unter gewissen Voraussetzungen starke und schwache Säuren in einem Arbeitsgang bestimmen kann, so ist damit auch die Möglichkeit gegeben, den Säuregrad von Leder, bezw. Lederauszügen quantitativ festzustellen. Die in dieser Richtung von Fasol angestellten Versuche ergaben sehr gute Resultate.

Die Permanganat-Hautpulverkurve für die Gerbstoffanalyse von Baumrinden wurde von L. Baens und A. P. West[1]) eingehend studiert. Die Untersuchung erstreckte sich auf neun philippinische Hölzer, die sowohl nach der Permanganat-Methode von Löwenthal-Procter (P.-M.), als auch nach einer modifizierten Hautpulver-Methode (Hp.-M.) analysiert wurden. Die Gerbstoffwerte lagen bei der P.-M. bis auf eine Ausnahme stets etwas höher. Sechs Proben waren frei von störenden Begleitstoffen (Farbstoffen usw.); es konnten in diesen Fällen mit der Hp.-M. zuverlässige Werte erzielt werden. Werden die in diesen sechs Fällen nach beiden Methoden erhaltenen Werte in einem Ordinatensystem eingetragen, so resultiert eine Kurve, die fast eine Gerade ist. Da die P.-M. schnell und einfach auszuführen ist, so machen die Verfasser den Vorschlag, die Gerbstoffbestimmung in Rinden nach dieser Methode vorzunehmen und aus der aufgestellten Permanganat-Hautpulverkurve die Werte für die Hp.-M. abzulesen.

Über eine colorimetrische Bestimmung von Tannin und über eine Nachprüfung der Methode von Menaul hat A. B. Schachkeldjan[2]) berichtet. Bei einer Gegenüberstellung der Molybdän-Methode und der Methode P. Menaul[3]) kommt der Verfasser zu dem Ergebnis, daß letztere wohl 10mal empfindlicher ist, daß die Molybdän-Methode aber bedeutend einfacher und schneller auszuführen ist und konstantere Färbungen gibt. Nach dem uns vorliegenden Referat[2]) wird für die Molybdänmethode folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: 1. Tanninstandardlösung: 1 *g* Tannin (Kahlbaum) wird nach Trocknen bei 95—100° C in kaltem Wasser gelöst und 10 *ccm* werden zu 100 *ccm* verdünnt. (Diese Angabe ist nicht klar und dürfte wohl wie folgt abgeändert werden: 1 *g* Tannin wird nach Trocknen bei 95—100° C in kaltem Wasser gelöst und zu 1000 *ccm* verdünnt.) 2. 10 *ccm* der Lösung 1 werden mit 10 *ccm* 2%iger Ammonmolybdatlösung, bezw. saurem Molybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ versetzt und zu 100 *ccm* verdünnt. Die Empfindlichkeit

[1]) Philippine Journ. Science **47**, 467 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 322 (1932). — [2]) Journ. angew. Chem. (russ.) **3**, 1117 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 3425 (1931). — [3]) Journ. Agricult. Research **26**, 257 (1924); durch Chem. Zentrbl. **96**, I, 138 (1925).

beträgt 1:100000. 3. Genau so werden 10 *ccm* der Probe colorimetriert. Der Vergleich erfolgt nach 15 Minuten langem Stehen im Duboscque-Colorimeter.

Die Methode Menaul zur quantitativen Bestimmung von Tannin in pflanzlichen Geweben wird wie folgt ausgeführt: Das Farbreagens wird hergestellt, indem man 100 *g* reines Natriumwolframat, 30 *g* As_2O_5 mit 300 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Salzsäure (D 1,19) 2—3 Stunden am Rückflußkühler kocht und nach dem Abkühlen auf 1 *l* auffüllt. Das so hergestellte Reagens wird weder von Phenolen und Eiweißstoffen noch von Dextrosen angegriffen. Die durch Tannin hervorgerufene Färbung ist 1 Stunde beständig. Reduzierende Reagenzien beeinträchtigen die Reaktion. Die fein zerriebene Probe wird mit Petroläther-Alkohol behandelt und filtriert, 10 *ccm* des Filtrates werden im Zentrifugenröhrchen mit Bleiacetat gefällt. Nach Erwärmen auf 75° C wird 3 Minuten zentrifugiert; der Niederschlag wird getrocknet und dann mit 5%iger Schwefelsäure versetzt. Das gelöste Bleitannat wird in einem 50—100 *ccm* Meßkölbchen mit 2 *ccm* des Farbreagenses und mit Sodalösung versetzt und bis zur Marke aufgefüllt. Als Vergleichslösung dient eine Gallusgerbsäurelösung, bei der die Gallussäure mittels Äthers entfernt wurde.

Die qualitative Gerbstoffanalyse durch Färbung von Mühlhausener Geweben bei verschiedenem p_H-Wert hat E. Goux[1]) beschrieben. Er untersuchte Gerbstofflösungen von Kastanien, Myrobalanen, Quebracho und Tigera bei p_H-Werten von 1,5—9,8. Hierbei traten je nach dem p_H-Wert bei den verschiedenen Gerbstoffen ganz charakteristische Färbungen auf, so daß man durch Variierung des p_H-Wertes die qualitative Prüfung auf oben angegebene Gerbstoffe noch bedeutend verfeinern kann.

Über den Einfluß des Niederschlagvolumens auf die Genauigkeit der Bestimmung des Unlöslichen in Gerbextrakten hat J. P. Berkmann[2]) einen Artikel veröffentlicht, in dem er darauf hinweist, daß die Bestimmung des Unlöslichen nach dem üblichen Verfahren (aus der Differenz der Trockenrückstände vor und nach Abtrennung der Niederschläge) fehlerhaft ist, wenn das vom Niederschlag eingenommene Volumen nicht in Rechnung gestellt wird. Um die Bestimmung einwandfrei zu gestalten, schlägt der Verfasser vor, folgenden Korrekturfaktor anzuwenden: d (d—a) wobei d das spez. Gewicht des Unlöslichen und a der Trockenrückstand in 1 *ccm* der filtrierten Lösung ist. Je konzentrierter die Lösungen sind, desto stärker tritt der Fehler in Erscheinung; er beträgt z. B. bei einer Konzentration von 20° Bé 27%.

Über die Bestimmung des Kupfergehaltes von Gerbextrakten hat D. Burton[3]) einen Bericht veröffentlicht, in dem er darauf hinweist, daß der Kupfergehalt mancher Gerbextrakte sich bei

[1]) Cuir techn. **25**, 203 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1735 (1932). — [2]) Collegium 1932, S. 618; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2914 (1932). — [3]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **15**, 99 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1984 (1932).

der Verarbeitung infolge von Fleckenbildung oft sehr unangenehm bemerkbar macht. Die bisherigen Untersuchungsmethoden wurden von einer Kommission einer Nachprüfung unterzogen, wobei verschiedene Abänderungsvorschläge ausgearbeitet wurden. Der Verfasser weist jedoch darauf hin, daß folgende Methode den anderen Arbeitsvorschriften bedeutend überlegen ist: 50 *g* Extrakt werden vorsichtig verascht; die Asche wird mit wenig konz. Schwefelsäure erhitzt, in 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure gelöst und die auf 100 *ccm* verdünnte Lösung über Nacht elektrolysiert. Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Lösung zur Kontrolle mit Diäthyldithioncarbamat geprüft. Tabellen und Beleganalysen beweisen die Brauchbarkeit der Methode. Was die colorimetrische Bestimmung des Kupfers mittels Diäthyldithioncarbamats anbetrifft, so sei hier auf die Arbeit von Th. Callan und J. A. Russell Henderson[1]) hingewiesen, über die bereits berichtet ist.

Über die Anwendung der p_H-Messung mit der Chinhydronelektrode und über die Anwendung der p_H-Messung an Gerbstofflösungen berichtet P. Vignon[2]). In dem ersten Teil der Ausführungen bespricht der Verfasser den Aufbau eines Apparates zur elektrometrischen p_H-Messung, sowie dessen Einzelteile, wie Kalomel-, Chinhydronelektrode, Normalelement, Galvanometer, Rheostat usw. Des weiteren folgt eine ausführliche Beschreibung einer p_H-Messung. Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich in der Hauptsache mit experimentellen Messungen. Der Verfasser konnte unter anderem feststellen, daß p_H-Messungen an Pyrogallolgerbstofflösungen (Kastanie, Eiche, Myrobalane) konstante Werte ergeben, während die Messungen an Katechingerbstofflösungen kein stabiles Potential ergeben. Der Grund ist darin zu suchen, daß durch das Chinhydron eine Gerbstoffausfällung hervorgerufen wird und dadurch eine allmähliche Erhöhung der p_H-Werte eintritt. Dasselbe ist der Fall bei sulfitierten Quebracholösungen. Es ist daher ratsam, bei solchen Messungen möglichst schnell zu arbeiten und dann den Anfangswert zu nehmen. P. Vignon weist ferner noch darauf hin, daß man mit der Chinhydronelektrode freie Säure in Gerbstofflösungen durch Titrationskurven bestimmen kann.

Eine Arbeit über die p_H-Bestimmung von Gerbextrakten stammt von D. Burton[3]). Da nach W. R. Atkin und F. C. Thompson[4]), p_H-Messungen mit der Chinhydronelektrode in Gegenwart von Catechingerbstoffen fehlerhaft sind, wurden Kommissionsversuche über die Eignung der Wasserstoff- und Glaselektrode angestellt, deren Ergebnisse vom Verfasser mitgeteilt werden. Für nicht sulfitierte Extrakte wird die Verwendung der Wasserstoffelektrode empfohlen. Es folgt eine ausführliche Beschreibung über die Reinigung und Instandhaltung der Elektrode sowie deren Einzelteile. Was die Glaselektrode anbetrifft,

---

[1]) Analyst **54**, 650 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930). — [2]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **15**, 367 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2670 (1932). — [3]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **14**, 597 (1930); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1983 (1932). — [4]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **8**, 183 (1924).

so verweist der Verfasser auf eine Arbeit von Phyllis M. Torkey Kerridge[1]), die sich mit der Bestimmung des p_H-Wertes in gefärbten oder trüben oder leicht reduzierbaren Flüssigkeiten befaßt. Zur Bestimmung, die mit geringen Flüssigkeitsmengen ausgeführt werden kann, bedient man sich zweckmäßig einer als Glaselektrode bezeichneten, äußerst dünnen Membrane aus Glas (Dicke etwa 0,025—0,030 *mm*), die aus verschiedenen Glassorten, außer den an Borsilicaten reichen, hergestellt werden kann. Trennt eine solche Membrane zwei Flüssigkeiten von verschiedener Wasserstoff-Ionen-Konzentration, so entsteht an ihren beiden Begrenzungsflächen eine Potentialdifferenz, die mittels eines Elektrometers von Dolczalek, Compton oder Lindemann gemessen wird, und aus der man mittels der Nernstschen Formel das Verhältnis der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in beiden Lösungen berechnen kann. Die Verfasser geben schließlich noch eine ausführliche Beschreibung einer Glaselektrode, sowie der bei den Messungen zu benutzenden Schaltung.

Angaben über die Ammonium-Methode zur Bestimmung der Acidität von Gerbbrühen stammen von S. Sjablitzki[2]). Der Verfasser erörtert kurz die bisherigen Methoden und ihre Nachteile und gibt sodann eine Beschreibung seiner Methode bekannt. Dieselbe beruht auf folgender Umsetzung: $NaOH + NH_4Cl = NaCl + NH_3 + H_2O$. Die Vorschrift lautet: 25 *ccm* der zu untersuchenden Gerbbrühe werden in einen Kolben gegeben und mit 20 *ccm* 0,1 n-Kalilauge (im Überschuß) und 5 *ccm* 20%iger Ammonchloridlösung versetzt. Der Kolben wird sodann an einen Destillationsapparat angeschlossen und der Inhalt bis etwa zur Hälfte abdestilliert. Als Vorlageflüssigkeit verwendet man eine abgemessene Menge einer 0,1 n-Schwefelsäure. Die nicht verbrauchte Schwefelsäure wird mit 0,1 n-Lauge und Methylorange als Indikator zurücktitriert. Berechnungsbeispiel im Original.

Eine Methode zur Bestimmung der Milchsäure in vegetabilischen Gerbbrühen haben J. H. Highberger und D. L. Yonel[3]) ausgearbeitet. Das Verfahren gleicht im wesentlichen der Oxydations-Methode von Th. E. Friedemann, Margherita Cotonio und P. A. Shaffer[4]), wobei die Arbeitsweise und Apparatur eine Vereinfachung erfahren hat. Der eigentlichen Bestimmung geht eine Entgerbung der Gerbbrühen mit Bleiacetat und eine Entzuckerung mit Kupferkalk voraus. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat wird in einem Spezialapparat ausgeführt. Kontrollanalysen, die mittels Gerbbrühen von bekanntem Milchsäuregehalt ausgeführt wurden, ergaben einwandfreie Resultate, auch in Fällen, bei denen die Milchsäure, wie die Bestimmung der Gesamtacidität zeigte, teilweise als Lactat vorhanden war. Die Verfasser machen den Vorschlag, die eigentliche Milchsäurebestimmung durch eine p_H-Kontrolle zu ergänzen.

[1]) Journ. Scient. Instruments **3**, 404 (1926); vergl. diese Ztschrft. **80**, 208 (1930). — [2]) Ztschrft. f. Leder-Ind. Handel (russ.) 1931, S. 161; durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2546 (1931). — [3]) Journ. Americ. Leather Chemists Assoc. **27**, 343 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2915 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **77**, 472 (1929).

Über eine neue Reaktion der Sulfitcelluloseextrakte berichten L. Meunier und Khoa Le Viet[1]). Bestrahlt man einen mit Sulfitablauge getränkten Filtrierpapierstreifen mit der Quarzlampe, so erhält man je nach der verwendeten Sulfitablauge eine violette oder blaue Fluorescenz. Eine Verstärkung der Reaktion tritt noch ein, wenn man den mit Sulfitablauge getränkten Streifen einer Vorbehandlung mit n-Salzsäure unterzieht. Verwendet man an Stelle der n-Salzsäure n-Natronlauge, so erhält man eine gelbe Fluorescenz. Die gleichen Resultate ergeben sich bei Anwendung von Acetat- oder Viscoseseide anstatt Filtrierpapier. Durch diese Bestimmung kann man noch 5% Sulfitcelluloseablauge in Kastanien-, sulfitiertem Quebrachoextrakt oder Gemischen derselben auch bei Zusatz verschiedener synthetischer Gerbstoffe nachweisen.

Eine Methode zum Nachweis von Sulfitcelluloseextrakt in Quebrachoextrakten stammt von L. Meunier[2]). Der Verfasser schlägt folgenden Arbeitsgang vor: Bestrahlt man eine Porzellanschale, in der sich n-Sodalösung, Quebrachoextrakt und 5% Sulfitcelluloseextrakt befinden, mit ultraviolettem Licht, so entsteht eine deutliche gelbliche Fluorescenz. Ein Parallelversuch mit n-Sodalösung + Quebrachoextrakt (rein oder sulfitiert) hingegen bleibt bei der Bestrahlung undurchsichtig. Beleuchtet man die beiden Schalen während der Bestrahlung von der Seite mit einer elektrischen Birne und stellt zwischen Birne und Schalen ein Blatt gewöhnliches weißes Papier, so erscheint nur die Schale mit dem Quebrachoextrakt braun, die andere Schale dagegen durchsichtig und grünlich. Die Oxydation des Gerbstoffes bei reinem Quebrachoextrakt geht bei der Bestrahlung bedeutend rascher vor sich als bei Anwesenheit von Sulfitcelluloseextrakt.

Ein Vorschlag zum qualitativen Nachweis einer Sulfitierung von Gerbextrakten stammt von F. Stather und R. Lauffmann[3]). Die übliche Methode zum Nachweis von Sulfiten in Gerbextrakten wird wie folgt ausgeführt: Eine bestimmte Menge des zu prüfenden Extraktes wird in Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure und reinem Zink versetzt und schwach erwärmt. Der sich dabei durch Reduktion von schwefliger Säure bildende Schwefelwasserstoff wird mit Blei-Papier nachgewiesen. Gegebenenfalls wird noch die Geruchsprobe auf schweflige Säure nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Erhitzen angewendet. Wie jedoch Versuche gezeigt haben, ist der Nachweis mittels Blei-Papiers kein zuverlässiger Beweis für die Sulfitierung eines Gerbextraktes, da eine Reihe der gebräuchlichsten Gerbmaterialien, wie Fichtenrinde, Eichenrinde, Mimosenrinde, Divi-Divi usw. ebenfalls eine Schwarzfärbung von Bleiacetatpapier hervorruft, was auf die in diesen Produkten enthaltenen Eiweißstoffe zurückzuführen ist. H. G. Bennett[4]) konnte auch in den verschiedenen Gerbmitteln Stickstoff nachweisen, was auf die Anwesen-

[1]) Cuir techn. **24**, 312 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3375 (1932). — [2]) Cuir techn. **25**, 38 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3375 (1932). — [3]) Collegium 1931, S. 314. — [4]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **1** (1916).

heit von Pflanzeneiweiß schließen läßt. Da jedoch, wie experimentell festgestellt wurde, ein Zusatz geringer Mengen von Eiweißstoffen, wie Casein oder Gelatine (0,5%), eine ziemlich starke Schwärzung des Blei-Papieres hervorrufen, so kann man durch diese Methode leicht zu falschen Resultaten gelangen. Das von Stather und Lauffmann ausgearbeitete Verfahren gestattet hingegen eine eindeutige Reaktion und wird wie folgt ausgeführt: Etwa 2 *g* Gerbextrakt werden in 25 *ccm* destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird mit 5 *ccm* 30%iger Natronlauge versetzt, 10—15 Minuten gelinde gekocht, dann mit Phosphorsäure neutralisiert, mit weiteren 10 *ccm* verdünnter Phosphorsäure versetzt und zum gelinden Sieden erhitzt. Die Dämpfe werden in eine Vorlage geleitet, die 2 *ccm* einer wäßrigen Jod-Jodkaliumlösung mit 1 *g* Jod im Liter, 2 *ccm* Bariumchloridlösung (10%ig) und 10 *ccm* destilliertes Wasser enthält. Man destilliert 2—3 Minuten, erhitzt die Vorlage zum Sieden und läßt einige Zeit stehen. Eine Trübung oder ein Niederschlag von Bariumsulfat in der Vorlage zeigt die Anwesenheit von Sulfiten, bezw. Sulfitierung des Gerbextraktes an. Das Kochen mit Alkali vor der Austreibung der schwefligen Säure mit Phosphorsäure erwies sich als zweckmäßig, da, wie Versuche gezeigt haben, ein Teil der vom Gerbstoff gebundenen schwefligen Säure durch Kochen mit Alkali abspaltbar ist.

In einer Abhandlung über den qualitativen Nachweis und die quantitative Beurteilung sulfitierter Extrakte, unterzieht M. Auerbach[1]) die bisherigen Methoden, die in der Hauptsache auf dem Nachweis von Schwefelwasserstoff beruhen, einer kurzen Kritik. Auch die Methode von F. Stather und R. Lauffmann hält der Verfasser für nicht einwandfrei. Auerbach vertritt dabei den Standpunkt, daß alle bisherigen Methoden den wirklichen Verhältnissen nicht entsprechen, da immer nur festgestellt wird, ob Sulfit, bezw. Bisulfit zugegen ist, dagegen nicht, ob ein sulfitierter Extrakt vorliegt. Unter sulfitierten Extrakten werden Gerbstoffauszüge verstanden, bei denen schweflige Säure das Gerbstoffmolekül geändert hat und in der Art mit den Gerbstoffen in Reaktion getreten ist, daß sie durch einfaches Behandeln mit Salzsäure nicht abgespalten werden kann. Verfährt man nun nach einem der oben erwähnten Verfahren, so werden sulfitierte Extrakte auch dann vorgetäuscht, wenn, wie es bei verschiedenen Gerbstoffauszügen der Fall ist, zur Verhinderung einer Gärung Bisulfit zugesetzt worden ist. Entscheidet somit ein positiver Ausfall der Reaktion nicht über das tatsächliche Vorliegen sulfitierter Extrakte, so ist auch durch einen negativen Ausfall die Abwesenheit sulfitierter Extrakte nicht immer bewiesen. Dieser letztere Fall kann besonders bei festen Extrakten eintreten, da durch das starke Eindampfen und Trocknen die Sulfite, bezw. Bisulfite restlos verschwinden und demgemäß eine Abspaltung der schwefligen Säure, bezw. deren Umwandlung in Schwefelwasserstoff nicht mehr möglich ist.

Um nun einwandfrei feststellen zu können, ob eine Sulfitierung oder nur ein Sulfit-, bezw. Bisulfitzusatz vorliegt, schlägt Auerbach vor,

[1]) Collegium 1932, S. 251.

nach der Versuchsanordnung von J. A. Mandel und C. Neuberg[1]) zu arbeiten, die sich als äußerst bequem und zuverlässig erwiesen hat. Man arbeitet wie folgt: 50 *ccm* der analytischen Lösung werden in üblicher Weise mit Formaldehyd und Salzsäure behandelt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, gegebenenfalls unter Zusatz von Kaliumacetat. Der Niederschlag wird ausgewaschen und dann das Filter ohne Trocknung in einen Kjeldahlkolben gebracht. Nach Zugabe von 0,2 *g* festem Eisennitrat werden 5 *ccm* rauchende Salpetersäure hinzugegeben; dann wird 30%iges Wasserstoffsuperoxyd in Anteilen von jeweils 20 *ccm* so lange hinzugefügt, bis die organische Substanz restlos zerstört ist. Die Reaktion tritt unter Umständen unter starkem Schäumen ein; bei einiger Vorsicht aber hat man sie völlig in der Hand. Jedesmal, wenn der Kolben, den man dauernd schwenkt, abgekühlt ist, wird über kleiner Flamme erwärmt, bis sämtlicher Sauerstoff verschwunden ist. Die auf diese Weise gewonnene klare Flüssigkeit, die infolge der Anwesenheit von Eisen braun gefärbt ist, wird verdünnt; in ihr wird in üblicher Weise mit Bariumnitrat, bezw. -chlorid der Schwefelgehalt bestimmt. Durch diesen Arbeitsgang bestimmt man nur den Schwefel, der an das Gerbstoffmolekül gebunden ist, d. h. man erhält nur dann einen Niederschlag von Bariumsulfat, wenn tatsächlich sulfitierter Extrakt vorliegt. — Auerbach weist nun noch darauf hin, daß bei Anwesenheit von Sulfitcelluloseablauge das Verfahren nicht ganz einwandfrei arbeitet, da nach seiner Ansicht durch das Behandeln mit Sulfitcelluloseablauge (Löseextrakte) nicht nur Teilchenzerkleinerung stattfindet, sondern auch Schwefel in das Gerbstoffmolekül eingelagert wird. Auch O. Gerngroß weist im Anschluß an diese Arbeit auf seine in Gemeinschaft mit H. Herfeld[2]) gemachten Erfahrungen hin, wonach Sulfitcelluloseablauge störend auf obiges Verfahren wirkt, da bei der Fällung des Gerbstoffes auch Sulfitcelluloseablauge mitgerissen wird.

Zum qualitativen Nachweis der Gegenwart von Sulfit, bezw. einer Sulfitierung von Gerbextrakten haben sich F. Stather und R. Lauffmann[3]) geäußert und zu den von M. Auerbach (siehe vorheriges Referat!) gemachten Ausführungen Stellung genommen. Um allen weiteren Mißverständnissen vorzubeugen und eine einwandfreie Unterscheidungsmöglichkeit zwischen einfachem Sulfitzusatz und wirklicher Sulfitierung zu erhalten, schlagen die Verfasser folgende Abänderung ihrer früher[4]) angegebenen Methode vor:

„Etwa 2 *g* Gerbextrakt werden in 25 *ccm* destilliertem Wasser gelöst, mit 5 *ccm* Phosphorsäure (40%ig) angesäuert, zum gelinden Sieden erhitzt und die Dämpfe in eine Vorlage geleitet, die 2 *ccm* einer wäßrigen Jod-Jodkaliumlösung mit 1 *g* Jod im Liter, 2 *ccm* Bariumchloridlösung (10%ig) und 10 *ccm* destilliertes Wasser enthält. Eine Entfärbung der Flüssigkeit in der Vorlage und das Auftreten eines Niederschlags von Bariumsulfat zeigt die Anwesenheit von Sulfit in dem Gerbextrakt an.

[1]) Biochem. Ztschrft. **71**, 196 (1915); vergl. diese Ztschrft. **56**, 272 (1917), **57**, 242 (1918). — [2]) Collegium 1931, S. 524. — [3]) Collegium 1932, S. 511. — [4]) Vergl. S. 64.

Anschließend wird die durch Phosphorsäure frei gemachte schweflige Säure durch 15 Minuten langes Kochen der Gerbextraktlösung restlos vertrieben, der Rückstand mit Natronlauge neutralisiert, mit 5 *ccm* 30%iger Natronlauge versetzt und wiederum 10—15 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Phosphorsäure, fügt 15 *ccm* verdünnte Phosphorsäure zu und leitet die beim gelinden Sieden entstehenden Dämpfe wiederum in eine Jod-Jodkaliumlösung und Bariumchloridvorlage, wie oben angegeben. Eine neuerliche Entfärbung und Entstehung eines Bariumsulfatniederschlags zeigt die Sulfitierung des untersuchten Gerbextraktes an."

Das Verfahren beruht auf folgender Grundlage: Das erste Kochen mit Säure bezweckt, daß die mit Säure abspaltbare schweflige Säure (darunter fällt alle in Form von Sulfit vorhandene schweflige Säure) entfernt wird. Das darauf folgende Kochen mit Natronlauge spaltet die an das Gerbstoffmolekül gebundene schweflige Säure ab; diese wird durch erneutes Kochen mit Säure in Freiheit gesetzt. Die Verfasser weisen aber auch hier darauf hin (siehe vorheriges Referat!), daß Sulfitcelluloseextrakte sich im allgemeinen bei der Prüfung auf Sulfitierung wie sulfitierte Extrakte verhalten, d. h. bei Anwesenheit von Sulfitcelluloseablauge gestattet das beschriebene Verfahren keinen sicheren Nachweis einer Sulfitierung der außer dem Celluloseextrakt vorhandenen Gerbextrakte.

Über eine Gemeinschaftsarbeit bezüglich des Nachweises von Sulfitcelluloseablauge in pflanzlichen Gerbextrakten mit Hilfe der Anilin-Salzsäure-, der Cinchonin- und der Quarzlampen-Reaktion, sowie über den Einfluß synthetischer Gerbstoffe auf diese Reaktionen[1]) berichten O. Gerngroß und H. Herfeld[2]). Für den unmittelbaren Nachweis der Sulfitcelluloseablauge in natürlichen Gerbextrakten stehen bekanntlich die Procter-Hirstsche Reaktion mit Anilin-Salzsäure, die Reaktion nach Appelius-Schmidt mit Cinchonin-Schwefelsäure und endlich die Gerngroß-Meuniersche Reaktion mit Hilfe des Fluorescenznachweises zur Verfügung. Diese drei angeführten Reaktionen, bezw. deren Ausführungsmöglichkeiten bildeten den Gegenstand der Gemeinschaftsarbeit, über deren Ergebnisse die Verfasser eingehend berichtet haben. Die Versuchsanordnungen sind im Original ausführlich beschrieben; hier kann nur die am Ende des Berichtes gebrachte Zusammenfassung wiedergegeben werden.

Auf Grund dieser Gemeinschaftsarbeit von 13 unabhängig voneinander tätigen Experimentatoren, die ihre Beobachtungen unbeeinflußt, d. h. ohne Kenntnis der wahren Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials mitteilten, ergibt sich folgendes:

1. Die Anilin-Salzsäure-Reaktion ermöglicht den einwandfreien Nachweis von noch 1% Sulfitcelluloseextrakt in pflanzlichen Gerbextrakten, wenn die Ausführungsvorschrift in allen Punkten genau

[1]) Collegium 1931, S. 524. — [2]) Vergl. die Zitate auf S. 68.

befolgt wird. Sulfitierte Extrakte beeinflussen die Reaktion nicht, aber Gerbstoffauszüge, die unter Mitverwendung von faulem Holz hergestellt wurden, täuschen die Anwesenheit von Sulfitablauge vor.

2. Die Cinchoninreaktion erfaßt als Minimum einen Gehalt von 3% Sulfitcelluloseablauge. Sie bietet gegenüber der Anilin-Salzsäure-Reaktion den Vorteil, daß sie durch faule Holzsubstanz unbeeinflußt bleibt. Bei Gegenwart von stärker sulfitierten Extrakten erhält man hingegen in der Hitze beständige Niederschläge, die leicht mit den durch Sulfitcelluloseextrakte erzeugten Fällungen verwechselt werden können.

3. Die Fluorescenzprobe auf Sulfitcelluloseablauge ist weniger eindeutig und mit mehr Fehlerquellen behaftet als die Anilin-Salzsäure- und die Cinchonin-Schwefelsäure-Reaktion. Selbst unter günstigsten Bedingungen, bei Abwesenheit von störenden Momenten sind bei Entfernung der Gerbstoffe mit Seignette-Bleisalz-Gemisch mit Sicherheit erst etwa 10% Sulfitcelluloseablauge nachweisbar.

4. Werden Gerbextrakte bei Gegenwart von Holzstaub sulfitiert, so ergeben die drei Reaktionen auf Sulfitablauge offenbar durch Auftreten von Ligninsulfosäuren einen positiven Ausfall. Nur Holzsubstanz, nicht die Gegenwart von Phlobaphenen oder von Harzstoffen bei der Sulfitierung ist die Ursache der Reaktion. Um Mißverständnisse möglichst auszuschalten, ist bei der Fabrikation von Extrakten für weitgehende Abtrennung des Holzes Sorge zu tragen.

Schließlich wird festgestellt, daß die Mehrzahl der künstlichen Gerbstoffe sowohl für sich allein, wie auch in Mischung mit pflanzlichen Gerbmaterialien einen positiven Ausfall der drei Reaktionen auf Sulfitcelluloseablauge ergibt und daher die Anwesenheit dieses Stoffes vortäuscht. Die Gemeinschaftsarbeit über den Nachweis von Sulfitcelluloseablauge wurde fortgesetzt[1]), und zwar wurden in der Hauptsache die inzwischen ausgearbeiteten Verbesserungsvorschläge nachgeprüft. Die Verfasser selbst haben diese Materie eingehend studiert und ihre Ergebnisse in den Arbeiten über das Wesen der Anilin-Salzsäure-Reaktion nach Procter-Hirst zum Nachweis von Sulfitcelluloseablauge und über einen Vorschlag zur Verbesserung dieser Reaktion[2]) und Huminsäuren als Ursache des durch faule Holzsubstanz verursachten Fehlers bei der Durchführung der Procter-Hirstschen Reaktion auf Sulfitcelluloseablauge[3]) veröffentlicht. Die Verfasser weisen darauf hin, daß vor allem die Holzsubstanz (Huminsäuren) auf die Reaktion störend einwirkt; d. h. die huminartigen Stoffe treten ebenfalls mit den bei dieser Reaktion angewendeten Substraten in Reaktion und täuschen dadurch Sulfitcelluloseablauge vor. Über die Ursache und das Wesen der Fällung mit Anilin und Salzsäure bei Gegenwart von faulem Holz hat bereits W. Möller[4])

[1]) Collegium 1932, S. 710. — [2]) Collegium 1932, S. 237. — [3]) Collegium 1932, S. 247. — [4]) Collegium 1916, S. 330, 356, 385, 452; 1917, S. 177, 181; vergl. diese Ztschrft. **59**, 98 (1920).

eingehend berichtet. Die Versuchsanordnungen sind, wie auch im ersten Teil der Gemeinschaftsarbeit, im Original eingehend beschrieben; es können hier lediglich die Literaturangaben der Originalvorschriften, sowie die neuen Ausführungsvorschriften wiedergegeben werden.

1. Anilin-Salzsäure-Reaktion. a) Originalvorschrift von H. R. Procter und S. Hirst[1]). b) Neuausführung nach Gerngroß und Herfeld[2]).

10 *ccm* der einmal (also nicht notwendigerweise bis zur Klarheit) filtrierten Lösung von Analysenstärke werden mit 0,2 *ccm* 25%iger Salzsäure versetzt, kräftig durchgeschüttelt und nach 10 Minuten filtriert. 5 *ccm* des absolut klaren Filtrates werden nach Procter-Hirst mit 0,5 *ccm* reinem Anilin versetzt, kräftig durchgeschüttelt und mit 2 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Die Feststellung einer etwa auftretenden Trübung hat nach genau 15 Minuten zu erfolgen.

Folgende Richtlinien sind bei Durchführung der Reaktion genauestens zu beobachten: 1. Das Anilin muß ganz rein sein, am besten verwendet man „pro analysi" (Merck). 2. Die Gerbstofflösungen müssen vor der Reaktion absolut klar sein. 3. Der Ausfall der Reaktion ist festzustellen nur durch den Vergleich mit einem im Parallelversuch behandelten Extrakt des gleichen Gerbmittels von bekannter Reinheit. 4. Die Beobachtung hat genau nach 15 Minuten zu erfolgen.

2. Cinchoninreaktion. a) Originalvorschrift von W. Appelius und R. Schmidt[3]). b) Neuausführung nach F. Müller, Karlsruhe.

5 *g* Cinchonin werden in einem Literkolben mit 200 *ccm* 0,1 n-Salzsäure übergossen und in einem Wasserbad so lange erwärmt, bis das Cinchonin gelöst ist, was in längstens 30 Minuten der Fall ist. Man füllt mit kaltem, destillierten Wasser bis auf etwa 900 *ccm* auf, kühlt ab und stellt auf 1 *l* ein. (An Stelle von 5 *g* Cinchonin können auch 6,1 *g* krystallisiertes Cinchoninsulfat bei dem Originalverfahren, bezw. 6,24 *g* Cinchoninchlorhydrat bei dem abgeänderten Verfahren verwendet werden).

100 *ccm* der analysenstarken Gerbstofflösung werden mit 5 *ccm* 25%iger Salzsäure (D 1,124) etwa 1 Minute lang gekocht und dann gut abgekühlt; der entstandene Niederschlag wird durch ein hartes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat muß unbedingt klar sein. 50 *ccm* dieses Filtrates werden in einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben auf dem Drahtnetz erwärmt. Die Temperatur kontrolliert man durch ein kleines Stabthermometer, das man in den Kolben einstellt. Sobald die Temperatur auf 70° C gestiegen ist, gibt man aus einem kleinen Meßcylinder 20 *ccm* Cinchoninlösung hinzu, bringt weiter zum Kochen und läßt noch zwei Minuten sieden. Bei reinen Extrakten, aber auch bei sulfitiertem Quebrachoextrakt bleibt die Lösung vollkommen klar. Bei Gegenwart

[1]) Collegium 1909, S. 185; vergl. diese Ztschrft. **59**, 97 (1920). [2]) Collegium 1909, S. 237. — [3]) Collegium 1914, S. 597, 706; vergl. diese Ztschrft. **55**, 153 (1916); vergl. auch Collegium 1930, S. 528.

von Sulfitcelluloseablauge bilden sich je nach der vorhandenen Menge sandige oder klumpige, schwarzbraune Niederschläge. Eine weißliche Trübung, die hier und da in der Hitze bestehen bleibt, ist negativ zu werten. Beobachtet werden darf selbstverständlich nur in der Siedehitze, da beim Abkühlen auch bei reinen Extrakten Ausscheidungen entstehen.

3. Fluorescenzprobe in der von L. Meunier[1]) vorgeschlagenen Neuausführung. Siehe Meunier und Le Viet (S. 64).

Das Ergebnis der Gemeinschaftsarbeit kann wie folgt zusammengefaßt werden: 1. Die neue Ausführungsform der Anilin-Salzsäure-Reaktion schaltet den Huminsäurefehler aus und kann allgemein empfohlen werden. Die Reaktionsschärfe wird allerdings auf einen Mindestgehalt von 4—5% Sulfitcelluloseablauge verringert. 2. Die Cinchoninreaktion in neuer Ausführung ist ebenfalls zu empfehlen, da hier der Sulfitierungsfehler unterdrückt wird. 6—7% Sulfitcelluloseablauge können noch nachgewiesen werden. 3. Die Fluorescenzprobe hat, Spezialfälle ausgenommen, wegen Unsicherheit auszuscheiden. Fehlerquellen werden hier besonders durch die faule Holzsubstanz, durch das „Violettin" der Fichtenrinde und teilweise durch starke Sulfitierung hervorgerufen.

Eine Untersuchung über Beizwertbestimmungsmethoden haben A. Küntzel und B. Pototschnig[2]) veröffentlicht. Unter dem Beizen versteht man eine Behandlung der enthaarten Häute mit einem Fermentpräparat, welches im allgemeinen auch noch Entkälkungsmittel enthält. Was dagegen die Beizwirkung anbetrifft, so ist man darüber sehr verschiedener Meinung. Während E. Stiasny[3]) die Ansicht vertritt, daß die Beize hauptsächlich auf die kollagene Faser einwirkt und die Entfernung des Grundes als weniger wichtig anzusehen ist, hält man anderseits die Entfernung des Grundes und der anderen nicht kollagenen Bestandteile als wichtigste Aufgabe des Beizens. Da man bis heute noch nicht in der Lage ist, den Beizverlauf an der Blöße selbst mit exakten Methoden zu verfolgen und da ferner die in den Handel kommenden Beizprodukte immer zahlreicher werden, so ist der Praktiker vor allem auf eine genaue analytische Erfaßbarkeit der Fermentwirkung eines Beizpräparates angewiesen. — Die Verfasser beschreiben nun die gebräuchlichsten Beizwertbestimmungsmethoden. Die Einteilung der Methoden kann entweder nach dem verwendeten Substrat oder nach dem Methodenprinzip erfolgen. Was das Substrat anbelangt, so sind folgende Stoffe vorgeschlagen: Milch, Casein, Gelatine, Kollagen. Die Methoden werden in Reihenmethoden und Einzelbestimmungsmethoden eingeteilt. Die Auswertung der Methode kann in absoluten oder in relativen Beizwerten erfolgen; absolut heißt: bezogen auf Gewichtseinheiten des verwendeten Substrates, relativ heißt: ausgedrückt in Prozenten der Wirksamkeit eines Standardpräparates.

---

[1]) Cuir techn. **24**, 312 (1931); **25**, 38 (1932). — [2]) Collegium 1931, S. 475. — [3]) Vagda-Berichte 1929, S. 47. E. Stiasny, Die Chromgerbung S. 300 (1931).

Methoden.

A. Nach den Substanzen geordnet.

1. Milch:
   a) L. Chièsa[1]).
   b) A. Boidin[2]).
2. Casein:
   a) Fuld-Grosz[3]).
   b) Thomas-Weber[4]).
   c) Löhlein-Volhard[5]).
   d) E. Waldschmidt-Leitz[6]).
   e) J. Schneider-A. Vlček[7]).
3. Gelatine:
   a) Cl. Fermi[8]).
   b) E. Lenk[9]).
   c) Schmelzpunktbestimmungsmethode.
   d) M. Bergmann-O. Dietsche[10]).
   e) R. Willstätter-E. Waldschmidt-Leitz[11]).
4. Kollagen:
   a) J. A. Wilson-H. B. Merrill[12]).
   b) Alkoholtitration.

B. Nach dem Prinzip der Methode geordnet.

Reihenmethoden:
   a) Boidin.
   b) Fuld-Grosz.

Einzelbestimmungsmethoden:
   a) Chièsa.
   b) Thomas-Weber.
   c) Löhlein-Volhard.
   d) Waldschmidt-Leitz.
   e) Schneider-Vlček.
   f) Fermi.
   g) Lenk.
   h) Willstätter.
   i) Wilson-Merrill.
   j) Alkoholtitration.

Von den aufgezählten Methoden halten die Verfasser zur Testbestimmung von technischen Beizprodukten die folgenden näher beschriebenen Methoden für die geeignetsten.

Methode A. Boidin. Diese Methode zeichnet sich durch ihre besondere Einfachheit aus, da die Milchgerinnung infolge der Fermentwirkung von selbst auftritt und nicht durch irgend einen Zusatz herbeigeführt zu werden braucht. Es wird von dem zu untersuchenden Beizpräparat eine Verdünnungsreihe hergestellt und zu den Röhrchen überall die gleiche Menge Milch zugesetzt; dann läßt man die Röhrchen eine bestimmte Zeit im Thermostaten bei konstanter Temperatur stehen, kocht auf, um die Fermentwirkung zu unterbrechen und bestimmt den

---

[1]) Collegium 1926, S. 529. — [2]) Cuir techn. **18**, 440 (1929). — [3]) Vagda-Kalender, II. Aufl., S. 58 und J. Wohlgemut, Grundriß der Fermentmethoden, S. 187 (1913); vergl. auch die Verbesserungsvorschläge von Kubelka und Wagner, a. a. O. — [4]) O. Gerngroß, Fermente in der Lederindustrie, in C. Oppenheimer, Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., IV, S. 119 (1926). — [5]) O. Gerngroß, a. a. O., S. 120; Münch med. Wochenschrft. Nr. 49, 2129 (1903); Hofmeisters Ber. **7**, 120 (1906). — [6]) R. Willstätter, Untersuchung über Enzyme, II, S. 1419 (1928). — [7]) Collegium 1927, S. 342. — [8]) Arch. f. Hygiene **25**, 240 (1891). — [9]) Collegium 1926, S. 559. Die Erstarrungsmethode wird von E. Lenk an dieser Stelle nicht für die Bewertung von Beizpräparaten, sondern für die Bewertung verschiedener Gelatinearten vorgeschlagen. — [10]) Collegium 1929, S. 583. — [11]) R. Willstätter, Untersuchung über Enzyme II, S. 1390 (1928). — [12]) Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. **21**. 2 (1926).

Beiztestwert als diejenige Fermentmenge, die gerade noch ausreicht, um die angewendete Milchmenge zum Gerinnen zu bringen.

Methode Fuld-Grosz. Die wichtigste Methode, bei der Casein als Substrat verwendet wird, ist die bekannte Reihenmethode nach Fuld-Grosz. Es wird eine Verdünnungsreihe des Beizpräparatauszuges hergestellt, mit einer bestimmten Menge Casein versetzt und 1 Stunde im Thermostaten gelassen; hierauf wird in jedes Reagensglas eine bestimmte Menge alkoholischer Essigsäure gegeben und damit das unverdaut gebliebene Casein gefällt. Danach wird festgestellt, in welchem Reagensglas die erste Trübung auftritt. Diejenige Menge Beizpräparat, die in dem benachbarten ungetrübten Reagensglas vorhanden ist, dient zur Testbestimmung.

Methode Löhlein-Volhard. Da diese Methode im gerbereitechnischen Schrifttum noch nicht niedergelegt ist, haben die Verfasser eine genaue Arbeitsvorschrift angegeben. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Casein wird aus alkalischer Lösung durch Salzsäure und Natriumsulfat ausgefällt, wobei eine gewisse Salzsäuremenge gebunden wird. Filtriert man die Fällung ab, so kann man im Filtrat die ungebundene Salzsäure zurücktitrieren und dadurch ein Maß für die gefällte Caseinmenge und damit für die Fermentwirkung erhalten; denn die gefällte Caseinmenge ist um so größer, je geringer die Fermentwirkung war, und man wird um so mehr Säure im Filtrat finden, als Casein verdaut und unfällbar gemacht worden ist.

Erforderliche Lösungen:

1. Alkalische Caseinlösung, die im *l* 40 *g* Casein (Hammarsten) enthält und die mit Lauge auf einen p_H-Wert von 8,4 eingestellt ist.
2. 0,2 n-Salzsäure.
3. 10%ige Natriumsulfatlösung.
4. 0,1%ige Lösung von α-Naphtholphthalein in verdünntem Alkohol.
5. 0,1 n-Lauge.

In 50 *ccm* Pulverflaschen werden 0,1 *g* des Beizproduktes eingewogen, mit 10 *ccm* Wasser versetzt und 15 Minuten bei öfterem Umschütteln im Thermostaten bei 37° C gelassen. Dann gibt man 5 *ccm* Caseinlösung hinzu und läßt die Verdauung genau 1 Stunde vor sich gehen. Nach Ablauf dieser Zeit versetzt man sofort mit 5 *ccm* 0,2 n-Salzsäure, um die Verdauung zu unterbrechen, und fällt durch Zugabe von 10 *ccm* Natriumsulfatlösung das unverdaut gebliebene Casein aus. Nach einigen Minuten der Abkühlung wird filtriert und in 10 *ccm* des Filtrates nach Zugabe von 1 Tropfen α-Naphtholphthalein die Salzsäute zurücktitriert. Mit dieser Titration erfaßt man die von Casein nicht gebundene Salzsäure und außerdem den Salzsäureanteil, der von dem verdauten und nicht gefällten Casein gebunden war.

Hierzu sind zwei Blindversuche auszuführen. In dem einen Ansatz befinden sich nur 10 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Caseinlösung, die in gleicher Weise behandelt und titriert werden. Mit diesem Blindversuch wird diejenige Salzsäuremenge erfaßt, die vom Casein nicht aufgenommen wird. Von dem Ergebnis des eigentlichen Versuches muß der Wert

des Nullversuches abgezogen werden; wodurch man den Salzsäureanteil erhält, der dem verdauten Casein entspricht. In dem zweiten Ansatz vom Nullversuch befindet sich nur das Beizpräparat (ohne Casein). Man erhält bei der Titration dieses im übrigen genau so behandelten Versuches denjenigen Anteil an verbrauchter Lauge, der dem Ammonsalzgehalt des untersuchten Beizpräparates entspricht. Bei Verwendung von α-Naphtholphthalein als Indikator wird nämlich ein nahezu verschwindend kleiner Teil der Ammonsalze mittitriert. Das Ergebnis des zweiten Versuches ist ebenfalls von dem Ergebnis des eigentlichen Versuches abzuziehen. Der Beiztestwert wird durch die Anzahl *ccm* verbrauchter 0,1 n-Lauge angegeben, die dem verdauten Casein entsprechen, bezogen auf 1 *g* des zu untersuchenden Beizpräparates.

Methode Schneider-Vlček. Diese Methode ist eine Abänderung der Methode Löhlein-Volhard. Das Prinzip besteht darin, daß man vor der Salzsäuretitration nach Löhlein-Volhard Formol zu dem zu titrierenden Filtrat gibt und nunmehr nicht nur die Salzsäure, sondern auch die Abbauprodukte des Caseins durch Titration mit Natronlauge erfaßt. Ferner werden durch den Formolzusatz auch die Ammonsalze erfaßt, was nach Ansicht der Verfasser zu Fehlerquellen führt, da die durch einen Blindversuch ermittelten Ammonsalze vom Gesamttitrationsergebnis wieder in Abzug gebracht werden müssen.

Schmelzpunktbestimmungs-Methode. Diese Methode ist eine Umkehrung der Methode Lenk. Letztere beruht auf der Messung der Erstarrungszeit eines 1—2%igen Gelatinesols. Da man jedoch die Umwandlung eines Sols in ein Gel nicht erkennen kann, ohne das System zu stören, geht die neue Methode den umgekehrten Weg vom Gel zum Sol, indem man die Schmelzpunkttemperatur des Gels bestimmt. Bei der Ausführung ist besonders darauf zu achten, daß die unverdaute Gelatinelösung lange genug und unter gleichmäßigen und gut reproduzierbaren Bedingungen erstarren kann. Am besten stellt man die Röhrchen mehrere Stunden in einen Eisbrei. Diese Methode läßt sich aber nicht zur quantitativen Messung von Beizpräparaten verwenden, da, wie aus Tabellen im Original ersichtlich, keine lineare Abhängigkeit zwischen der angewendeten Fermentmenge und der Erniedrigung des Schmelzpunktes besteht. Da jedoch die Reproduzierbarkeit dieser Methode sehr gut ist, so kann sie zur qualitativen Beurteilung von Beizpräparaten verwendet werden.

Methode Willstätter-Waldschmidt-Leitz. Diese Methode beruht auf der Alkoholtitration des Zuwachses von Carboxylgruppen, der durch die fermentative Einwirkung erfolgt. Sie eignet sich zur quantitativen Testbestimmung von Beizpräparaten nur dann, wenn die zugesetzte Enzymmenge unterhalb einer bestimmten Grenze bleibt. Wird das Verhältnis Enzymmenge zu Substratmenge zu stark zu Gunsten der Enzymmenge verschoben, so besteht keine Proportionalität zwischen Enzymmenge und Alkaliverbrauch bei der Aminosäuretitration. Um hinreichend große Titrationswerte zu erhalten, die nicht gegenüber dem Alkaliverbrauch der Ammonsalze verschwinden, ist es notwendig, für

einen genügenden Abbau zu sorgen. Dies erreicht man durch Ausdehnung des Verdauungsvorganges über einen längeren Zeitraum.

Alkoholtitration von Kollagenabbauprodukten. Die Methode gleicht im Prinzip der Methode Willstätter-Waldschmidt-Leitz, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle von Gelatine Kollagenpulver angewendet wird. Zu der schon auf Versuchstemperatur gebrachten Lösung des Beizpräparates wird eine abgewogene Menge Kollagenpulver zugegeben. Nach Umschütteln wird 1 *ccm* der überstehenden Lösung abpipettiert und nach Zugabe von 4 *ccm* Wasser und 60 *ccm* 98%igem Alkohol gegen Thymolphthalein mit 0,1 n-alkoholischer Kalilauge titriert. Die Verdünnung ist notwendig, damit bei Alkoholzugabe nicht Ammonsalze ausfallen. Nach 20stündiger Verdauung wird eine zweite Titration ausgeführt und der Wert der ersten Titration von dem der zweiten abgezogen. Die Ergebnisse werden am einfachsten in relativen Werten, bezogen auf ein Standardpräparat, ausgedrückt.

Verwendet man als Standardpräparat reines Pankreatin (= 1000) und ist als Beizwert eines Präparates z. B. 15 angegeben, so bedeutet dies, daß eine bestimmte Gewichtsmenge des betreffenden Präparates nur $15^0/_{00}$ der Wirksamkeit entfaltet, welche die gleiche Gewichtsmenge des Standardpankreatins auszuüben imstande ist.

Was die Art der Auswertung bei Beizwertbestimmungen anbetrifft, so kann man die Ergebnisse auf zweierlei Weise ausdrücken, entweder in Einheiten des angewendeten, vollständig verdauten Substrates oder in Prozenten der Wirksamkeit eines Standardbeizpräparates. Die erste Ausdrucksweise führt zu „absoluten" Beiztestwerten. Diese lassen sich nur dann richtig errechnen, wenn man in der Lage ist, stets ein Substrat von gleicher Zusammensetzung zu erhalten. Es ist dann die enzymatische Wirksamkeit eines Beizpräparates in Gewichtseinheiten des Substrates anzugeben, das unter vorgeschriebenen Bedingungen von einer bestimmten Menge der Beize verdaut wird. Natürlich können an Stelle von Gewichtseinheiten auch *ccm* einer eingestellten Lauge oder Säure dienen, welche der Menge an abgebautem Substrat direkt proportional sind. Sollte ein Substrat, das den Bedingungen entspricht, nicht zur Verfügung stehen, so muß die Wirkung des zu untersuchenden Beizpräparates mit der Wirkung eines Standardpräparates (z. B. reinen Pankreatins) verglichen werden. Der Testwert wird hier in Prozenten der Wirksamkeit des Standardpräparates ausgedrückt, z. B. hat ein Präparat den Beizwert von 54,9% OSt. (d. h. Standard-Oropon).

Die Verfasser haben nun neun Handelsbeizen auf ihre Zusammensetzung untersucht. Bei dieser Untersuchung kam es den Verfassern weniger auf eine Beurteilung der Präparate als auf eine solche der Methode an. Der eigentlichen Beizwertbestimmung ging eine kurze Charakterisierung der einzelnen Präparate voraus; dazu wurden folgende Untersuchungen vorgenommen. Die Anwesenheit von Holz, Fleischbestandteilen und Bakterien wurde durch Anfärben von Objektträgerausstrichen festgestellt. Zur Ausführung der Farbreaktion auf Holz wurde etwas von dem Rückstand eines wäßrigen Beizpräparatauszuges auf einem

Objektträger gebracht und mit Phloroglucin und Salzsäure befeuchtet, wodurch alle Holzbestandteile rot gefärbt werden. Weiterhin wurde von jedem Beizpräparat eine Auslaugung vorgenommen und ein Teil der durch Glaswolle filtrierten Suspension auf einen Objektträger gebracht, auf dem schon vorher eine Mischung von Hühnereiweiß und Glycerin dünn aufgetragen war, um ein besseres Aufkleben der zu färbenden Bestandteile zu ermöglichen. Der auf den Objektträger gebrachte Tropfen der Suspension wurde nun eintrocknen gelassen; dann wurde der Objektträger kurz durch eine kleine Flamme gezogen, um das Hühnereiweiß zum Gerinnen zu bringen und so das Präparat zu fixieren. Als Farbstoff zur Ausfärbung wurde Giesonsche Lösung verwendet; letztere ist eine Mischung von gesättigten Lösungen von Pikrinsäure und Säurefuchsin, wobei Pikrinsäure eine Gelbfärbung aller holzartigen Bestandteile, Säurefuchsin eine Rotfärbung aller Fleischbestandteile hervorruft. — Bei der Untersuchung auf Bakterien und Sporen wurde in gleicher Weise mit Methylenblau ausgefärbt. Der Ammonsalzgehalt der einzelnen Beizpräparate wurde durch Titration nach Willstätter in alkoholischer Lösung bestimmt. Ferner wurde eine qualitative Reaktion auf SO_4'' und Cl' gemacht und bei Anwesenheit beider eine Cl'-Titration vorgenommen.

Was die eigentliche Beizwertbestimmung anbelangt so kann an Hand der von den Verfassern im Anschluß an obige Untersuchung aufgestellten Tabellen gesagt werden, daß die relativen Beiztestwerte nur bei solchen Methoden annähernd übereinstimmen, bei denen das gleiche Substrat verwendet wird. Dabei erwiesen sich Kollagen und Gelatine als gleichwertige Substrate und können somit nicht durch Casein oder Milch ersetzt werden. Von den Casein-Methoden, die methodisch einfacher und exakter sind als die Kollagen- oder Gelatine-Methoden, verdient die Methode Löhlein-Volhard vor der Methode Fuld-Grosz und der von Schneider-Vlček den Vorzug. Zusammenfassend äußern sich die Verfasser dahin, daß in methodischer Hinsicht, also bei Nichtberücksichtigung der Substratfrage, die Methode Löhlein-Volhard ohne Zweifel den anderen Methoden überlegen ist, während bei stärkerer Bewertung der wichtigen Substratwahl die Kollagen- und Gelatine-Methoden nach Willstätter-Waldschmidt-Leitz vorzuziehen sind.

Es sei nun auf eine weitere Arbeit von A. Küntzel[1]): Bemerkungen zu der Beizwertbestimmungs-Methode von Löhlein-Volhard hingewiesen. Der Verfasser bespricht hier die Einflüsse, welche durch Veränderungen in der Wahl der angewendeten Mengen und ihrer Verhältnisse zu einander, der Veränderung des p_H-Wertes usw. auftreten. Auf Grund eingehender Studien und Versuche, die im Orginal ausführlich beschrieben sind, hat A. Küntzel einige Abänderungen der Originalmethode Löhlein-Volhard vorgeschlagen.

Neue Vorschrift der Löhlein-Volhard-Methode. Erforderliche Lösungen:

[1]) Collegium 1932, S. 404.

1. 5%ige Caseinlösung, die je 1 *g* Casein 1 *ccm* n-Natronlauge enthält.
2. 0,2 n-Salzsäure.
3. 10%ige Natriumsulfatlösung.
4. 1%ige Lösung von α-Naphtholphthalein in etwa 50%igem Alkohol.
5. 0,1 n-Natronlauge.

Herstellung der Caseinlösung: 50 *g* Casein Hammarsten werden in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben eingewogen und mit Wasser zu einem flüssigen Brei gut verrührt. Dann gibt man 50 *ccm* n-Natronlauge zu und erwärmt den Kolben so lange auf dem Wasserbad, bis das Casein völlig gelöst ist, da keine ungelösten Caseinklumpen zurückbleiben dürfen. Vor dem Auffüllen der Caseinlösung auf 1000 *ccm* werden einige Tropfen Toluol zugegeben, wodurch die Caseinlösung längere Zeit haltbar wird. Die störende Schaumbildung verschwindet bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad.

Analysenvorschrift: In eine 100 *ccm*-Pulverflasche wird die erforderliche Menge an Beizpräparat eingewogen (z. B. von Oropon R 0,2 *g*). Ist das Beizpräparat in seinem Enzymgehalt völlig unbekannt, dann empfiehlt es sich, von vornherein mehrere Parallelversuche mit verschiedenen Enzymeinwagen anzusetzen. Die Beizmenge soll so gewählt sein, daß nicht mehr als etwa 60% der vorhandenen Caseinmenge abgebaut ist, d. h. daß man bei der Zurücktitration von 5 *ccm* Filtrat abzüglich Blindversuch nicht mehr als höchstens 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge verbraucht. In jede Flasche gibt man 10 *ccm* Wasser und läßt die Flasche bei öfterem Umschütteln etwa 15 Minuten im Thermostaten bei 37°C. Dann gibt man 20 *ccm* Caseinlösung hinzu, nachdem vorher die Caseinlösung auch auf 37°C gebracht war, und unterbricht nach genau 1 Stunde durch Zusatz von 10 *ccm* 0,2 n-Salzsäure die Verdauung. Die dabei entstehende Caseinfällung löst sich nach kurzem Umschütteln wieder auf, sofern das Beizpräparat nicht zuviel Ammonsalz enthielt. Durch Zusatz von 10 *ccm* Natriumsulfatlösung wird die Fällung endgültig herbeigeführt. Man filtriert sofort und titriert 5 *ccm* des Filtrates nach Zugabe von 10 Tropfen α-Naphtholphthaleinlösung mit 0,1 n-Lauge bis zum ersten bemerkbaren Farbumschlag des Indikators.

Blindversuch: Genau der gleiche Ansatz unter Auslassung der Verdauungszeit; unmittelbar nach der Caseinzugabe wird die Säure zugegeben. Das Titrationsergebnis des Blindversuches wird von dem des eigentlichen Versuches abgezogen.

Wie bereits erwähnt, hat A. Küntzel die zweckmäßigsten Arbeitsbedingungen durch Versuche ermittelt; diese sind daher genau einzuhalten. Besondere Beachtung ist der Temperaturkonstanz zu widmen, da hiervon die Genauigkeit der Methode abhängt. Der Verfasser kommt noch auf die Berechnung der Testwerte zu sprechen. Hierbei gibt er der Bestimmung von relativen Testwerten den Vorzug, da die Bestimmung der absoluten Testwerte viel zu umständlich und zeitraubend ist, d. h. die Methode müßte stets noch durch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergänzt werden (nähere Angaben im Original!).

F. Neumüller.

Für die Stickstoffbestimmung in Proteinen hat R. Patton[1]) die Verwendung von starkwandigen Claisenkolben an Stelle der Kjeldahlkolben empfohlen. In diesen kann man nacheinander die Hydrolyse der Proteinprobe mit Salzsäure, das Abdestillieren der letzteren, die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs und die Gesamtstickstoffbestimmung ausführen, ohne daß ein Überführen der Substanz in ein zweites Gefäß notwendig wird. H. Brückner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Untersuchung ätherischer Öle. Auf eine einfache Methode zur Bestimmung des Verhaltens von ätherischen Ölen im Ultraviolettlicht hat P. Muller[2]) hingewiesen. Man stellt sich kleine, innen geschwärzte Holzkästchen her, setzt in diese das zu untersuchende Öl ein und betrachtet die Probe im Sonnenlicht, das mittels eines Metallspiegels in den Kasten geworfen wird, wobei die sichtbaren Lichtstrahlen in einem zwischengeschalteten Woodglas absorbiert werden, so daß nur Strahlen von 3200—4000 Å Anwendung finden. Die Verwendung des Sonnenlichtes als Lichtquelle ist jedoch nur in südlichen Gegenden möglich.

Die einzelnen ätherischen Öle besitzen jeweils ein typisches Fluorescenzvermögen, so daß Verfälschungen derselben leicht erkannt werden können. So zeigten 15 verschiedene französische Lavendelöle verschiedener Herkunft jeweils eine blaßviolette Fluorescenz, Aspiköl eine violettmilchige Färbung.

Die dielektrischen Eigenschaften der ätherischen Öle in Zusammenhang mit deren Konstitution und ihren Bestandteilen haben T. G. Kowalew und W. W. Illarionow[3]) eingehend untersucht. Dabei zeigte es sich, daß von den physikalischen Eigenschaften als markanteste Funktion der Konstitution eines Stoffes die dielektrischen Eigenschaften zu bezeichnen sind. Insbesondere sind die Grenzen der numerischen Werte dieser Konstante bei den ätherischen Ölen ziemlich groß, so daß einer größeren Anhäufung von Daten in einem kleinen Bereich vorgebeugt wird. Die breiteren Schwankungen dieser Konstante, die z. B. bedeutend größer sind als die Verschiedenheiten des spezifischen Gewichtes, bieten ferner die Möglichkeit, die Mengen der Komponenten in Ölgemischen leicht zu ermitteln.

Im einzelnen wurden folgende Werte der Dielektrizitätskonstante für verschiedene Öle festgestellt:

Anisöl, russisches
(Pimpinella anisum L.) . . . . . $d_{4^\circ}^{18,75^\circ} = 0{,}98258$; $n_D = 1{,}55283$; $\varepsilon^{15^\circ} = 3{,}692$

Mellissenöl
(Melissa officinalis L.) . . . . . $d_{4^\circ}^{18,6^\circ} = 0{,}91088$; $n_D = 1{,}84775$; $\varepsilon^{15^\circ} = 4{,}689$

Pfefferminzöl, russisches
(Mentha piperita L.) . . . . . $d_{4^\circ}^{16,8^\circ} = 0{,}90712$; $n_D = 1{,}46377$; $\varepsilon^{16^\circ} = 6{,}573$

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 417 (1932). — [2]) Ann. chim. anal. appl. [2] **15**, 11 (1933). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **135**, 305 (1932).

Lavendelöl
(Lavandula vera DC.) . . . . . $d_{4^0}^{15,6^0} = 0{,}89846$; $n_D = 1{,}46543$; $\varepsilon^{17^0} = 5{,}212$

Citronenöl, italienisches
(Citrus Limonum Risso) . . . . . $d_{4^0}^{17,2^0} = 0{,}85916$; $n_D = 1{,}47490$; $\varepsilon^{16^0} = 3{,}233$

Terpentinöl, russisches, gereinigt
(Pinus sylvestris) . . . . . $d_{4^0}^{19,75^0} = 0{,}86184$; $n_D = 1{,}47526$; $\varepsilon^{26^0} = 2{,}555$

Terpentinöl, russisches, nicht gereinigt
(Pinus sylvestris) . . . . . $d_{4^0}^{20,5^0} = 0{,}84454$; $n_D = 1{,}47406$; $\varepsilon^{23^0} = 2{,}683$

Bergamottöl, italienisches
(Citrus bergamia Risso) . . . . . $d_{4^0}^{19,9^0} = 0{,}88350$; $n_D = 1{,}46782$; $\varepsilon^{17^0} = 4{,}083$

Cassiaöl
(Cinammomum cassia Bl.) . . . $d_{4^0}^{17,5^0} = 1{,}0609$; $n_D > 1{,}6$; $\varepsilon > 11$

Nelkenöl
(Eugenia caryophyllata Thunb)

$$d_{4^0}^{17,5^0} = 1{,}0646;\ n_D = \left\{\begin{matrix}1{,}50265\\1{,}49868\end{matrix}\right\}\ \begin{matrix}\text{doppelte}\\\text{Schicht}\end{matrix};\ \varepsilon^{15^0} = 8{,}282$$

Sandelholzöl, ostindisches
(Santalum Album L.) . . . . . $d_{4^0}^{16,7^0} = 0{,}978$; $n_D = 1{,}50713$; $\varepsilon^{17^0} = 5{,}031$

Eucalyptusöl . . . . . $d_{4^0}^{19,9^0} = 0{,}92487$; $n_D = 1{,}46115$; $\varepsilon^{17^0} = 4{,}990$

Beim Stehenlassen der Öle können die durch Oxydation, Zersetzung oder Polymerisation von Bestandteilen erfolgten Veränderungen am sichersten durch die Bestimmung der Änderung der Dielektrizitätskonstante ermittelt werden.

Für Lavendelöl wurden durch Lagerung z. B. folgende Änderungen der physikalischen Kennzahlen festgestellt:

	ε	d (4^0)	n_D (20^0)	Schiffs-Reaktion	Veränd. des Gewichts der Einwage in %
		1. Probe:			
Frisches Öl	5,212 (17^0)	0,89846 ($15{,}6^0$)	1,46543	Spur	—
nach 1 Monat . .	6,831 (22^0)	0,9329 ($24{,}9^0$)	1,46873	keine Reaktion	+ 0,39
nach 2 Monaten .	7,473 (10^0)	0,97062 ($12{,}5^0$)	1,47087	sehr schwache Reaktion	+ 0,07
nach 3 Monaten .	7,912 (17^0)	0,98654 (16^0)	1,47340	deutl. Reaktion	— 0,85
		2. Probe: (1,09% Wasser)			
Frisches Öl	5,412 (16^0)	0,88350 (17^0)	1,46495	keine Reaktion	—
nach 1 Monat . .	5,296 (22^0)	0,8859 (21^0)	1,4653	sehr deutliche Reaktion	—
nach 2 Monaten .	5,475 (14^0)	0,89195 (14^0)	1,46628	Spur	—
nach 3 Monaten .	5,364 (14^0)	0,89262 ($15{,}5^0$)	1,46682	keine Reaktion	—

Es wird daher vorgeschlagen, die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante in die Analysenmethoden der ätherischen Öle und individuellen Aromatika aufzunehmen zur Ermittlung der Echtheit und Frische des Produktes.

In einer daran anschließend durchgeführten Arbeit über die dielektrischen Eigenschaften fetter Öle konnten T. G. Kowalew und W. W. Illarionow[1]) bestätigen, daß die DE-Werte der fetten Öle mit Ausnahme von Ricinusöl nahezu gleich sind und daher für eine Identifizierung der Öle nicht herangezogen werden können. Für die Ermittlung des Frischezustandes der Produkte kann jedoch die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wesentliche Dienste leisten, wie nachstehende Zahlentafel zeigt:

	Frisches Öl ε	Einwirkung von Luft und Licht (nach 3 Mon.) ε	Einwirkung von Licht u. Feuchtigk. (nach 3 Mon.) ε
Ricinusöl	4,673 (22°)	5,437 (10°)	5,891 (16°)
Sesamöl	3,076 (30°)	4,259 (14°)	3,346 (19°)
Pfirsichöl	3,014 (26°)	4,047 (16°)	3,470 (14°)
Sonnenblumenöl .	3,099 (32°)	4,627 (14°)	3,358 (18°)
desgl. raffiniert..	3,076 (30°)	5,092 (14°)	3,630 (14°)
Hanfölfirnis	3,605 (27°)	4,351 (28°) (nach 1 Mon.)	3,908 (20°)

H. Brückner.

Eine Wertbestimmung von 20 verschiedenen Handelssorten medizinischer Kohle und 11 Kohlepräparaten hat Z. Bari[2]) chemisch und teilweise auch in vivo durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Originalarbeit in Tabellen zusammengestellt. An Stelle der üblichen Methylenblau- und Sublimat-Methode zur Wertbestimmung wird eine Beurteilung durch Bestimmung des Adsorptionsvermögens für Jod und Antipyrin vorgeschlagen.

Bei einer Granulierung und Tablettierung der Kohle wird deren Adsorptionsfähigkeit in den meisten Fällen vermindert.

H. Brückner.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Fresenius.

Über Sichtbarmachung abgefeilter Prägungen bei Metallen geben O. Mezger, B. Schöninger und E. Elben[3]) ihre Erfahrungen bekannt.

Bei Diebstählen werden nicht selten in Metallgegenständen eingeprägte Firmen (usw.)-Stempel abgefeilt, um die Herkunft der Gegenstände

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **135**, 327 (1932). — [2]) Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **9**, 52 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1821 (1933). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 651 (1931).

nicht mehr erkennen zu lassen. Wenn dies nur so weit geschieht, daß der Stempel nicht mehr sichtbar ist, so bleibt doch unterhalb der betreffenden Stelle eine Deformation des Metalls erhalten, die gegenüber der Umgebung eine verschiedene Angreifbarkeit durch Ätzmittel zeigt. Durch diese kann ein Reliefbild wieder hervorgerufen werden. Die betreffende Stelle muß völlig öl- und fettfrei sein, ehe man das Ätzmittel wirken läßt (Abwischen mit Alkohol und Benzin). Als Ätzmittel kommen z. B. Säuren HNO_3, HCl, sowie Chloride $FeCl_3$, $CuCl_2$, $MnCl_2$ gegebenenfalls H_2O_2 auch unter Zusatz von $KClO_3$ in Betracht. Es empfiehlt sich, an anderen Stellen des Gegenstandes Prägungen einzuschlagen, abzufeilen und die jeweils geeignete Ätzflüssigkeit auszuprobieren. Die Umgegend der Prüfstelle schützt man beim Ätzen durch Paraffin usw. Nach der Ätzung entsäuert man die Stelle durch Na_2CO_3-Lösung und überzieht mit Zaponlack, um die Ätzung gegen Oxydation zu schützen. W. Fresenius.

Druckfehler-Berichtigung.

In dem Heft 7/8 des Bandes **95**, S. 264, muß Zeile 10 von unten der Buchstabe (A) fortfallen; er ist Zeile 8 von unten hinter 24,91 *g* einzusetzen.

Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme.

Von

D. Balarew.

[Eingegangen am 30. Oktober 1933.]

Bis jetzt erklärte man die Abscheidung von verunreinigten festen Systemen, eine gewöhnliche Erscheinung in der Natur und im Laboratorium, in verschiedenen Fällen ganz verschieden. So z. B. sind zur Erklärung der Verunreinigung des aus einer wäßrigen Lösung gefällten Bariumsulfats bis jetzt zehn verschiedene Annahmen gemacht worden[1]), nämlich:

1. Mitausfallen von komplexen Fremdsalzsulfaten, z. B. von $H_2[Fe(SO_4)_2]_2$.

2. Sekundäres Mitfallen wegen der unvollkommenen elektrischen Dissoziation, z. B. von $BaClSO_4BaCl$, KSO_4BaKSO_4 usw.

3. Ausfallen von Salzen einer komplexen Bariumschwefelsäure — $H_2[Ba_5(SO_4)_6]$.

4. Induktives Ausfallen.

5. Okklusion von fremden Salzen in Salzkrystallen.

6. Bildung von festen Lösungen.

7. Einschlüsse im Augenblick der Krystallbildung, und zwar, wenn sich das System im Zustand des Hydrosols, bezw. Hydrogels befindet.

8. Bildung von Mischkrystallen.

9. Bildung von neuartigen Mischkrystallen.

10. Einschlüsse infolge innerer Adsorption.

Diese zehn Annahmen erschöpfen in der Tat alle solche, die man bisher überhaupt gemacht hat, um die Verunreinigung verschiedener fester Systeme zu erklären. Bei den aus Schmelzen entstehenden zusammengesetzten festen Systemen spricht man noch über das Eutektikum.

Eine jede dieser Annahmen ist bisher als eine für sich selbständige betrachtet worden, die nichts oder fast nichts Gemeinschaftliches mit den übrigen Annahmen hat. Meine Untersuchungen über die innere Adsorption in Krystallsalzen[2]) haben aber gezeigt, daß alle Verun-

[1]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **30**, 254 (1930).

[2]) Kolloid-Ztschrft. **64**, 91 (1933).

reinigungen eines festen Systems im Zusammenhang mit seinem mosaikartigen Bau stehen, und daß man heute in verschiedenen Fällen nicht über einzelne Annahmen, sondern überhaupt über die Grundlagen einer allgemeinen Theorie der Verunreinigung mit verschiedenen Grenzfällen sprechen kann. Die Aufgabe vorliegender Arbeit besteht darin, diese meine Behauptung und die erwähnten Grundlagen prinzipiell zu begründen, bezw. aufzustellen.

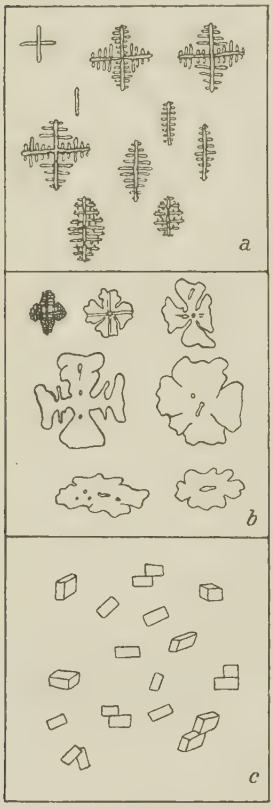


Abb. 2.

Nach meiner Theorie der inneren Adsorption wächst jeder Krystall sprungweise. Bei diesem unterbrochenen Wachsen — aus wäßriger Lösung, aus Schmelzen, aus Dampf usw. — entstehen Verwachsungskonglomerate, nämlich entweder von zueinander annähernd gleich orientierten Elementarkryställchen unter Bildung von Makrokrystallen oder von nichtorientierten, aber innerlich regelmäßig verwachsenen Elementarblöckchen unter Bildung von Teilchen mit bestimmtem Habitus — bis jetzt Skelette genannt — oder endlich von völlig unregelmäßig verwachsenen Elementarkryställchen unter Bildung von völlig unförmigen Massen.

Manche der soeben genannten drei Arten von Teilchen sind für das aus wäßriger Lösung abgeschiedene Bariumsulfat in Abb. 2 dargestellt.

Die Verunreinigung der Krystallniederschläge hängt nämlich von dem auf die soeben beschriebene Weise entstehenden mosaikartigen Bau ab. In jedem Makrokrystallsystem haben wir Elementarkryställchen,

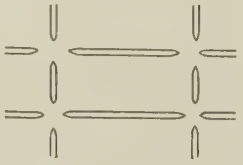


Abb. 3.

die an bestimmten Stellen miteinander durch feste Bindungen (siehe Abb. 3) verbunden sind, und Poren, bezw. Capillaren und Vakuolen. Da die Dispersität der Elementarkryställchen überhaupt hoch ist, so sind die inneren Oberflächen aller Krystallsysteme auch immer entsprechend groß. Das Volumen der innerlich zwischen den Elementarblöckchen und den festen Bindungen eingeschlossenen Räume kann verschieden sein — bei den Teilchen mit unregelmäßiger Form (b Abb. 2) am größten, bei den Makrokrystallen (c Abb. 2) am kleinsten —, aber immer praktisch noch meßbar groß. Die große innere Oberfläche, bezw.

die großen, von diesen begrenzten, innerlich eingeschlossenen Räume bewirken in allen im Laboratorium dargestellten Krystallsystemen immer eine meßbare innere Adsorption, bezw. meßbare innerliche Einschlüsse.

Hierzu muß ich bemerken, daß wir nur bedingt Elementarkryställchen, feste Bindungen und bei den aus wäßriger Lösung abgeschiedenen Krystallsystemen Adsorptionsschichten voneinander unterscheiden können. Viele Erwägungen zwingen uns zu der Annahme, daß sowohl die äußeren, als auch die inneren Oberflächen der Elementarkryställchen nicht ideal regelmäßig gebaut sind wie die tiefer liegenden Teile des Kryställchens, und daß sie eine unregelmäßige Struktur besitzen[1]). Einerseits müssen die festen Bindungen noch unregelmäßiger gebaut sein und ihr Bau muß ununterbrochen in den der Oberflächen und den der innerlichen Teile der Blöckchen übergehen. Andererseits sind die wasserhaltigen Adsorptionsschichten aller im Laboratorium dargestellten Krystallsysteme in der Regel mehr molekular[2]), und der Übergang von den am Gitter aufgemauerten (Abb. 4 — nach K. Fajans) primär adsorbierten Schichten zur freien Mutterlauge ist auch ununterbrochen.

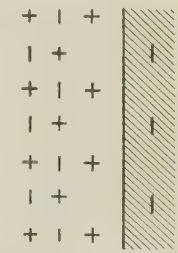


Abb. 4.

Von diesem Bau der Krystallsysteme aus ist übrigens die Frage über die Verunreinigung viel komplizierter als man bis jetzt annahm, da eine Verunreinigung durch die Zusammensetzung der Elementarblöckchen, der festen Bindungen und der innerlich adsorbierten Schichten in weiterem Sinn des Wortes bestimmt sein kann.

Die wichtigsten von mir festgestellten Behauptungen und Tatsachen, die im Zusammenhang mit der Verunreinigung der Krystallsysteme vom oben aufgestellten Standpunkt aus stehen, sind folgende.

Wie ich gesagt habe, besitzen alle im Laboratorium dargestellten Krystallsysteme eine hoch disperse Struktur. Dafür sprechen alle Verhalten dieser Systeme, z. B. mein Befund, daß die reinsten anisotropen, scheinbar molekularhomogenen $BaSO_4$-Prismen, die man im Laboratorium darstellen kann, bei jahrelangem Auswaschen peptisieren und typisches Sol geben[3]), die Behauptung von I. Traube[4]), daß alle von ihm untersuchten 40 Salze beim Auflösen in Wasser Tausende von Submikronen loslassen, die Beobachtung von Traube, daß beim Ausfallen von Bleichlorid zuerst nur Submikronen entstehen, die sich später

[1]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **37**, 204 (1933).
[2]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **30**, 279 (1930), **32**, 304 (1931).
[3]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **33**, 279 (1932).
[4]) Kolloid-Ztschrft. **47**, 45 (1929).

in Makrokrystallen sammeln, die Beobachtung von G. Tammann und W. Krings[1]), daß manche Mischkrystalle rotgelblich gefärbt erscheinen, die Tatsache, daß viele in der analytischen Praxis dargestellten Krystallniederschläge beim Auswaschen in Sole übergehen usw.

Die Minerale, die extrem langsam entstanden sind, bestehen, wie zu erwarten ist, aus größeren Bausteinen, die meisten von der Ordnung 10^{-4} *cm* Kantenlänge[2]).

Bei der so hohen Dispersität der Bausteine (10^{-5} bis 10^{-6} *cm* Kantenlänge) eines im Laboratorium dargestellten Krystallsystems muß man folgendes erwarten.

Wo. Ostwald und A. von Buzágh[3]) haben auf den Umstand aufmerksam gemacht, daß die Zusammensetzung der kleinen Kryställchen — feinbauliche, stereochemische Zusammensetzung — verschieden

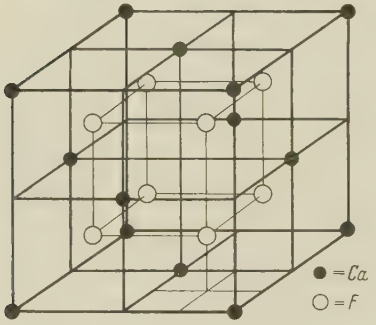


Abb. 5.

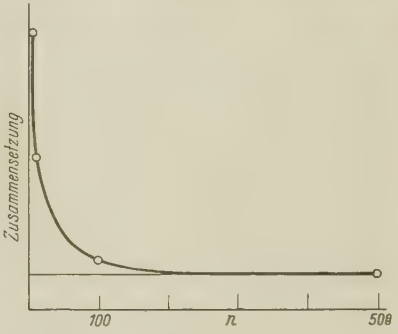


Abb. 6.

von der stöchiometrischen ist. So z. B. falls ein Kryställchen von der Dispersität der krystallographischen Elementarzellen von Flußspat (Abb. 5) analysiert werden könnte, so würde es die Zusammensetzung $Ca_{14}F_8$ haben. Wenn wir uns der Einfachheit halber vorstellen, daß dieses Kryställchen nur durch Anlagern anderer ganzer Zellen aufwächst und die Kurve Kantenlänge-Zusammensetzung aufbauen, so wird diese Kurve einen Gang haben (siehe Abb. 6 — Abszisse: Zahl der Elementarzellen, bezw. Kantenlängen, Ordinate: das Verhältnis N_{Ca}/N_F), der uns zeigt, daß bei der Vergrößerung des Kryställchens sich die stereochemische Zusammensetzung der stöchiometrischen annähert. Diese Veränderung der Zusammensetzung beim Aufwachsen ist verständlich, da bei der Vereinigung z. B. zweier Zellen zu einem einzigen Kryställchen sich der Gehalt an Ca im Vergleich zu dem an F vermindert — die beiden Zellen haben nur Ca-Atome gemeinsam.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **130**, 243 (1923).
[2]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **34**, 457 (1932).
[3]) Kolloid-Ztschrft. **47**, 314 (1929).

Nach Wo. Ostwald und A. von Buzágh findet die Konvergierung der feinbaulichen Zusammensetzung zu der stöchiometrischen bei allen Gittertypen bei etwa 300 $\mu\mu$ statt. Nur bei dem Steinsalzgittertyp — bei 8—12 $\mu\mu$ herrscht stets das stöchiometrische Verhältnis.

Aus den Zahlen der Ostwald-Buzághschen Arbeit kann man genauer sehen, welche Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis bei bestimmten Dimensionen besteht, falls die verschieden großen und in ihrer ganzen Masse ideal gebauten Kryställchen rein sind und falls auf denselben keine Adsorption entstanden ist. In der Tabelle 1 sind die Angaben dieser Abweichung angegeben.

Tabelle 1.

Gittertypus	Kantenlänge des kubisch gedachten Kryställchens	Abweichung von dem stöchiometrischen Verhalten in %
Flußspattyp	620 $\mu\mu$	0,04
	300 „	0,2
	62 „	1,4
Caesiumchloridtyp . .	412 „	0,3
	206 „	0,6
	44 „	3,0
Cuprittyp	426 „	0,12
	213 „	0,2
	43 „	1,4
Rutiltyp	452 $\mu\mu$ 292 $\mu\mu$	0,1
	226 „ 146 „	0,16
	45 „ 29 „	0,2
Steinsalztyp	11 $\mu\mu$	0,003

Wie wir gesehen haben, entstehen alle im Laboratorium dargestellten Krystallniederschläge — auch die scheinbar molekularhomogenen Makrokrystalle — aus Elementarkryställchen mit einer Kantenlänge von 10^{-5} bis 10^{-6} *cm*, d. h. 100 $\mu\mu$ bis 10 $\mu\mu$. Nach den Zahlen der Tabelle 1 müßten die Blöckchen aller dieser Systeme, falls sie frei wären, nur wegen ihrer Dispersität bis zu 3% „verunreinigt" sein.

Die Zusammensetzung der Elementarkryställchen eines Verwachsungskonglomerates kann verschieden sein[1]). In einem Grenzfall sind alle Elementarkryställchen aus ein und demselben Salz gebaut in einem anderen enthält jedes Kryställchen zwei Salzarten (Abb. 8, S. 86), in einem dritten sind manche Blöckchen des Krystallkonglomerates aus einem Salz, bezw. Stoff, andere aus einem anderen Salz, bezw. Stoff

[1]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **37**, 324 (1933).

gebaut und die beiden Arten von Blöckchen miteinander vermischt (Abb. 7). Über ersteren Fall folgt später eine Erklärung. Im zweiten Fall haben wir ein typisches Mischkrystallsystem, im dritten eine typische feste Lösung.

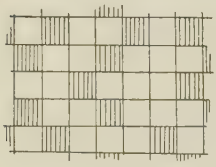


Abb. 7.

Die Verteilung der beiden Salze in einzelne Elementarblöckchen eines Mischkrystallsystems kann verschieden sein. Vier der dabei möglichen Fälle sind in der Abb. 8 dargestellt.

Wir kennen sehr wenige Systeme, die typisch feste Lösungen vorstellen. Darum ist diese Art von Systemen verhältnismäßig wenig untersucht. Salzsysteme, die als feste Lösungen gebaut sind, kennen wir nicht.

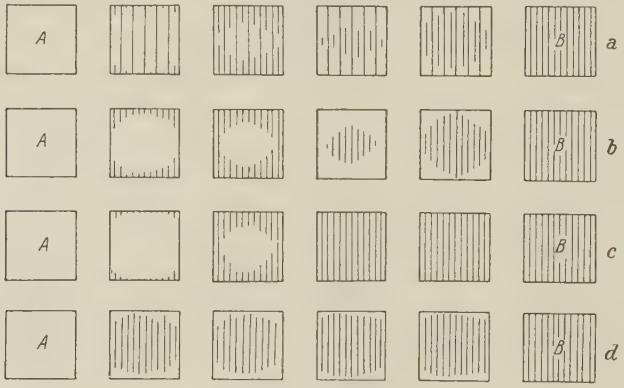


Abb. 8.

Die Zusammensetzung der Adsorptionsschichten der Verwachsungskonglomerate kann auch verschieden sein. Wir können dabei zwei Typen von „Verunreinigung" unterscheiden. In gewissen Fällen enthalten die innerlich adsorbierten Schichten fremde Salze — wir sprechen hierbei von einem durch innere Adsorption verunreinigten Salzkrystallsystem, in anderen Fällen enthalten dieselben Schichten nur seine eigenen Ionen, bezw. Moleküle. Falls die Elementarkryställchen in letzterem Fall aus einem Salz gebaut sind, sprechen wir von einem reinen Salzsystem[1]).

Wie die innerlich adsorbierten fremden Ionen, bezw. Moleküle, so sind auch die eigenen entsprechend hydratisiert. Meine Untersuchungen[2]) haben gezeigt, daß auch das Wasser, das diese Ionen, bezw. Moleküle hydratisiert, ein anderes Verhalten besitzt als dasjenige, das die Ionen, bezw. die Moleküle der freien Mutterlauge hydratisiert. Wir müssen

[1]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **33**, 360 (1931).

[2]) D. Balarew, S. Sotirow und B. Srebrow, Kolloidchem. Beih. **34**, 441 (1932).

also auch das Wasser, das überhaupt die innerlich adsorbierten Ionen, bezw. Moleküle hydratisiert, als innerlich adsorbiertes Wasser betrachten.

Die innere Adsorption fremder Salze folgt in den meisten Fällen der Regel von Paneth-Fajans[1]), z. B. schließen sich in das Bariumsulfat entweder Ba- oder SO_4-Salze ein, da diese $Ba^{\cdot\cdot}$, bezw. SO_4'' enthalten, die mit den SO_4'', bezw. $Ba^{\cdot\cdot}$ des Gitters schwer lösliches $BaSO_4$ bilden; im Cuprisulfid schließen sich entweder Cu- oder S-Salze ein usw. Einen Begriff von dieser Adsorptionsart gibt uns Abb. 9, in der nur die erste Adsorptionsschicht ganz schematisch dargestellt ist.

Es gibt aber Fälle, wo wir die inneren Einschlüsse weder durch die Paneth-Fajanssche Regel, noch durch Gleichheit der Gitterkonstanten erklären können. Solche sind z. B. die Einschlüsse von vielen Metallchloriden in Salmiak[2]), Einschlüsse von $KMnO_4$ in das verunreinigte Bariumsulfat, von $NaNO_3$ in $CaCO_3$[3]) usw. Meine ausführlichen Untersuchungen dieser Systeme haben gezeigt, daß wir bei letzteren auch Adsorptionserscheinungen haben. Dafür spricht unter anderem auch die Tatsache, daß ein Teil des in diese Systeme eingeschlossenen Wassers im bivarianten Gleichgewicht mit dem Wasser der Luft steht, wie das Wasser der anderen verunreinigten $BaSO_4$-, CuS- usw. Niederschläge, das der typischen Gele usw., in welch letzteren wir zweifellos innerlich eingeschlossenes, adsorbiertes Wasser haben.

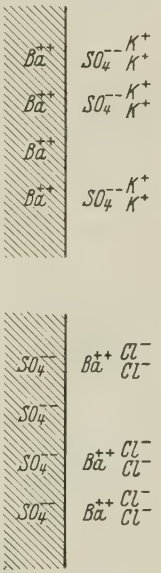


Abb. 9.

Eine der in Bezug auf die Probleme der analytischen Chemie wichtigsten Entdeckungen ist, daß die innerlich adsorbierten Schichten im allgemeinen keine stöchiometrische Zusammensetzung besitzen. Diese Behauptung wurde experimentell festgestellt durch die Analysierung aller verunreinigten Salmiak- und mancher verunreinigter $BaSO_4$-Systeme[4]). Da aber kein prinzipieller Unterschied zwischen dem Bau aller verunreinigten Systeme und dem der reinen Salze existiert, so muß auch keines der reinen Salzkrystallsysteme eine stöchiometrische Zusammensetzung ihrer innerlich adsorbierten Schichten besitzen. Der Unterschied ist nur quantitativ. Die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung bei den Salmiaksystemen erreicht

[1]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **32**, 306 (1931); D. Balarew und S. Krastew, Kolloid-Ztschrft. **60**, 328 (1930); A. Koluschewa und P. Sewrugowa, Kolloid-Ztschrft. **60**, 141 (1932).

[2]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **33**, 300 (1932).

[3]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **32**, 304 (1931).

[4]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **33**, 279 (1932), B. Srebrow, Kolloid-Ztschrft. **58**, 298 (1932).

10 Mol.-%, bei den verunreinigten $BaSO_4$-Systemen bis 0,5 Mol.-%, bei den reinen Salzen noch weniger.

Zur Erklärung der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung in einem elektroneutralen Salzkrystallsystem und in der elektroneutralen Mutterlauge, aus der dasselbe abgeschieden ist, sind wir gezwungen, anzunehmen[1]), daß eine Anzahl der Ionen, z. B. Kationen des Kryststallsystems und die entsprechende Anzahl von entgegengesetzt geladenen Ionen, z. B. die Anionen der Mutterlauge, vollständig deformiert sind, in dem Sinn deformiert bis zum Verschwinden ihrer elektrischen Ladung, ohne dabei in elektroneutrale Atome, bezw. Atomgruppen überzugehen.

Die Zusammensetzung der festen Bindungen eines Verwachsungskonglomerats kann direkt schwer experimentell verfolgt werden. Nach den schon hervorgehobenen Erwägungen (siehe S. 83) muß die Zusammensetzung dieser Bindungen stärker von der stöchiometrischen abgewichen sein als die Zusammensetzung der Krystalloberfläche in weiterem Sinn des Wortes, der eigenen Krystalloberfläche und der Adsorptionsschichten.

Nach allem bisher über die Dispersität, den Bau und die Zusammensetzung der Bestandteile eines Krystallkonglomerats Gesagten kann eine Klassifizierung der verunreinigten Systeme nach folgenden Anzeichen gemacht werden.

Nach der Dispersität

mit den größeren typisch kolloidalen Dimensionen (von der Ordnung 100 $\mu\mu$)
„ „ kleineren „ „ „ (von der Ordnung 10 $\mu\mu$)

Nach Bau und Zusammensetzung.

Elementarkryställchen	Adsorptionsschichten	feste Bindungen
aus einem Salz	aus fremdem Salz	
aus zwei Salzen (Abb. 8)	aus eigenen Ionen, bezw. Molekülen	aus eigenen Ionen, bezw. Molekülen
aus zwei Salzen (Abb. 7)	—	aus einem fremden Salz

Die Anzahl der Kombinationen dieser Anzeichen ist 24. Die Reihe der möglichen Art und Weise von typischen Verunreinigungen eines Krystallsystems fängt also so an: 1. Ein System aus größeren Elementarkryställchen (z. B. 200 $\mu\mu$) eines Salzes (z. B. $BaSO_4$), verunreinigt mit einem fremden Salz (z. B. K_2SO_4) bei eigenen festen Bindungen. 2. Ein System aus größeren Elementarblöckchen (z. B. 100 $\mu\mu$) eines Salzes (z. B. NaCl), verunreinigt mit eigenen Ionen, bezw. Molekülen und bei eigenen festen Bindungen usw. bis zur 24. Kombination.

Von meinem allgemeinen Standpunkt aus muß man übrigens 24 typische Verunreinigungen unterscheiden, von denen nur einige mit den

[1]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **37**, 180 (1933).

bis jetzt als typische Mischkrystalle, typische feste Lösungen, typische Gele (mit Krystallbau), typische, durch innere Adsorption verunreinigte Krystallsysteme und typische reine Salzkrystalle bekannten zusammenpassen. Dabei bezieht sich diese Klassifizierung nur auf die Fälle, bei denen keine Komplikation der Zusammensetzung der Mutterlauge wegen der Bildung von Komplex-Ionen eintritt und auf die Fälle, bei denen im Prozeß der Krystallabscheidung keine große Übersättigung bestimmter Salze entsteht. Zwischen diesen 24 Grenzfällen existieren aber Übergangsformen, da wir, wie hervorgehoben wurde, nur bedingt über streng getrennte, ideal gebaute Elementarkryställchen, wasserhaltige Adsorptionsschichten und „amorphe" feste Bindungen sprechen können (siehe S. 83).

Das über die typischen, aus wäßriger Lösung abgeschiedenen wasserhaltigen Krystallkonglomerate Gesagte bezieht sich in entsprechendem Sinn auch auf die aus Schmelzen gebildeten, auf teilweise krystallisierte und amorphe und auf homöopolar gebaute feste Systeme, wie auch auf die typischen Gele (mit amorphen Bausteinen), die in der Tat nur einen besonderen Grenzfall eines verunreinigten Systems vorstellen.

Meine oben prinzipiell aufgestellte, allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme, experimentell durch mehr als 60 Tatsachen bestätigt und theoretisch begründet, gibt nicht nur eine einfache und richtige Deutung aller Verhalten, zu deren Erklärung die eingangs aufgezählten zehn Annahmen gemacht worden sind, sondern gibt auch die Grundlage einer fruchtbaren und sicheren neuen Methodik, überhaupt der zukünftigen Entwicklung aller Fragen der analytischen Chemie, verbunden mit der Darstellung und den Arbeiten mit reinen festen Systemen. Die Grundlagen dieser kolloidchemischen Methodik habe ich bereits an anderer Stelle gegeben[1]).

Hierbei ergibt sich aber folgende Frage. Wie wir gesehen haben, muß die Abweichung der Zusammensetzung eines Verwachsungskonglomerats von der stöchiometrischen wegen der hohen Dispersität seiner Elementarkryställchen einige Prozent erreichen. Warum steht aber das Atomgewicht eines Elementes, bestimmt auf verschiedenem chemischen Wege, wobei man mit Verwachsungskonglomeraten aus Elementarkryställchen verschiedener Gittertypen arbeitet, überhaupt miteinander in Übereinstimmung und, falls eine Schwankung der dabei erhaltenen Werte erscheint, warum beträgt sie weniger als den hundertsten Teil der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung infolge der Dispersität des Systems? Die große Abweichung der feinbaulichen Zusammensetzung der ideal regelmäßig gebauten Elementarkryställchen von der stöchiometrischen besteht zweifellos. Es bleibt also die Annahme,

[1]) Kolloid-Ztschrft. **64**, 91 (1933).

daß diese Abweichung auf irgendeine andere Weise kompensiert wird. Von meinem Standpunkt über den Bau aller festen Systeme aus ist eine solche Kompensation möglich. Ideal regelmäßig im Gitter gebaut und also von der stöchiometrischen Zusammensetzung in bestimmter Richtung abgewichen sind die innerlich liegenden Teile der Elementarkryställchen. Die „oberflächlichen" Teile derselben — die festen Bindungen, die eigenen Oberflächen (bis zu bestimmter Tiefe) und teilweise die Adsorptionsschichten — besitzen eine andere Struktur und somit eine andere Zusammensetzung. Es könnte übrigens durch eine entgegengesetzte Abweichung der Zusammensetzung der letzteren Teile sich die Abweichung der feinbaulichen Zusammensetzung kompensieren.

Zur Erklärung einer ganzen Reihe von Tatsachen habe ich die Behauptung aufgestellt[1]), daß das thermodynamische Gleichgewicht im Krystallzustand im allgemeinen bei seiner hochdispersen Struktur vorliegt. Zur Erklärung der in den meisten Fällen so kleinen Abweichung eines Krystallsystems von der stöchiometrischen Zusammensetzung muß diese meine Behauptung in dem Sinn ergänzt werden, daß dieses Gleichgewicht auch im Zusammenhang mit der Zusammensetzung einzelner Elementarkryställchen mit ihrer „Umgebung" und überhaupt mit der Zusammensetzung der ganzen Verwachsung steht, nämlich, daß beim Annähern dieser Zusammensetzung an die stöchiometrische auch das Krystallsystem sich dem Gleichgewicht annähert. Diese meine Ergänzungsbehauptung ist um so wahrscheinlicher, als ich experimentell beweisen konnte, daß bestimmte Oberflächenstörungen sich tief in die Krystallmasse übertragen können[2]).

Endlich muß ich noch folgendes erwähnen.

Meine Auffassung über den Bau der Krystallsysteme steht im allgemeinen in Übereinstimmung mit der Hauptschlußfolgerung von A. Smekal[3]) über den Bau der Realkrystalle.

Meine Ansicht, daß die Verunreinigung der analytisch-chemischen Niederschläge von einer inneren Adsorption abhängt, wird auch von J. M. Kolthoff[4]) geteilt. Dieser Forscher nahm früher an, daß die Verunreinigung solcher Niederschläge im Zusammenhang mit einem sekundären Mitausfällen steht[5]), später, daß beim Mitfällen von Metallsulfiden

---

[1]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **37**, 180 (1933); **33**, 279 (1931).

[2]) D. Balarew und N. Lukowa, Kolloid-Ztschrft. **52**, 222 (1929); D. Balarew und B. Srebrow, Kolloid-Ztschrft. **61**, 344 (1932); siehe auch eine in dem nächsten Heft derselben Zeitschrift erscheinende Arbeit.

[3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 489 (1929).

[4]) Journ. Physical Chem. **37**, 860 (1932).

[5]) Diese Ztschrft. **58**, 49 (1919); **63**, 392 (1923).

komplexe Salze entstehen[1]). Nach Erscheinen meiner Arbeiten, in denen ich[2]) die hier oben aufgestellten Ansichten entwickelte und bewies, hat Kolthoff ohne eigene Versuche seine früheren Auffassungen verlassen und die meine angenommen.

W. Böttger hat mir brieflich mitgeteilt, daß er ganz und gar meiner Ansicht ist, um so mehr, als sie in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer in seinem Institut ausgeführten, aber nicht veröffentlichten Untersuchung steht.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wurden diejenigen prinzipiellen Behauptungen meiner Untersuchungen über die innere Adsorption in Krystallsalzen dargestellt, die in Beziehung zu dem gewichtsanalytischen Problem in weiterem Sinne des Wortes stehen.

Es wurde gezeigt, daß alle im Laboratorium dargestellten festen — krystallartigen und amorphen — Systeme „verunreinigt" im Sinne „nicht molekular homogen gebaut" sind und daß diese Verunreinigungen im Zusammenhang mit dem mosaikartigen Bau dieser Systeme stehen.

Von diesem Standpunkt aus wurde eine allgemeine Klassifizierung der möglichen Arten von Verunreinigungen angegeben, die gleichzeitig die Grundrisse der neuen allgemeinen Theorie der Verunreinigung enthält.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin.

Von

F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg.

Arbeiten aus der landwirtschaftlichen Versuchsstation Lichterfelde.

[Eingegangen am 17. Oktober 1933.]

Zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung kleinster Aluminiummengen benutzt man seit langem eine Anzahl organischer Farbstoffe, die mit Al-Ion teils Niederschläge geben, teils lösliche, intensiv gefärbte Lacke bilden.

Orientierende Vorversuche mit Alizarin S[3]), Alizarinrot PS[4]),

---

[1]) J. M. Kolthoff und J. C. van Dijk, Pharm. Weekbl. **59**, 1351 (1922); vergl. auch diese Ztschrft. **65**, 25 (1924/25).

[2]) Diese Ztschrft. **72**, 303 (1927).

[3]) F. A. Atack, Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 936 (1915); vergl. diese Ztschrft. **58**, 363 (1919).

[4]) E. Eegriwe, diese Ztschrft. **76**, 438 (1929).

Morin[1]), Hämatoxylin[2]),[3]), Aurintricarbonsäure[4]), [5]), [6]), [7]), Chinalizarin[8]) und Alizaringelb G G und R führten, wie z. T. auch K. B. Lehmann[8]) fand, zu wenig befriedigenden Ergebnissen, da die Empfindlichkeit nicht ausreichte, andere Ionen die Farbreaktion zu stark beeinflußten, oder da keine Beständigkeit der Färbung erzielt werden konnte. Die Färbungen verblaßten häufig sehr schnell, auch trat Ausflockung des Farblackes ein.

Die Bestimmung des Aluminiums durch Fällung mit Oxychinolin und nachfolgende Kuppelung des Oxinats mit Diazobenzolsulfosäure[9]) ermöglicht die quantitative colorimetrische Bestimmung des Aluminiums bis zur unteren Grenze von 25 γ.

Um noch kleinere Al-Mengen erfassen zu können, versuchten wir, den von E. Eegriwe[10]) untersuchten und empfohlenen Nachweis des Aluminiums mit Eriochromcyanin R conc. (G.) zur quantitativen Al-Bestimmung zu benutzen.

Nach Eegriwe sind noch 0,5 γ Al in 2 *ccm* nachweisbar; 1 γ Al ist noch nachweisbar neben der 100fachen Menge Mangan, Chrom und Eisen.

In Anlehnung an die Vorschrift Eegriwes wurde die schwach salzsaure, reine Aluminiumlösung im 100 *ccm*-Meßkolben mit 2 *ccm* wäßriger Eriochromcyaninlösung versetzt; dann wurde Natronlauge bis zum Auftreten einer kräftigen blauvioletten Färbung zugegeben und darauf tropfenweise unter dauerndem Umschütteln mit 0,2 n-Essigsäure titriert, bis die Farbe von Blauviolett über rein Gelb nach Violett-Rosa umschlug. Nach Auffüllen zur Marke und ½stündigem Warten wurde colorimetriert unter Kompensierung der Eigenfarbe des reinen Reagenses.

Es wurde gefunden, daß die höchste Absorption des Al-Lackes im Gelbgrün (530 $m\mu$) liegt, während das reine Reagens die höchste Absorption im Blauviolett besitzt. Weiterhin zeigte sich, daß die Resultate stark schwankten, da die Farbtiefe des Lackes sehr stark von der [H˙] abhängt und diese bei tropfenweisem Zusatz der Essigsäure nicht genügend genau einzuhalten ist.

[1]) F. Goppelsroeder, diese Ztschrft. **7**, 195 (1868); siehe auch Eegriwe, a. a. O.

[2]) W. D. Hatfield, Ind. Eng. Chem. **16**, 233 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 156 (1927).

[3]) E. Naumann, Chem. Ztg. **57**, 315 (1933).

[4]) G. E. F. Lundell u. H. B. Knowles, Ind. Eng. Chem. **18**, 60 (1926); vergl. diese Ztschrft. **70**, 316 (1927).

[5]) L. H. Lampitt u. N. D. Sylvester, Analyst **57**, 418 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 391 (1933).

[6]) V. C. Myers, J. W. Mull u. D. B. Morrison, Journ. of Biol. Chem. **78**, 595 (1928); vergl. diese Ztschrft. **88**, 464 (1932).

[7]) H. Steudel, Biochem. Ztschrft. **253**, 387 (1932).

[8]) K. B. Lehmann, Arch. f. Hygiene **102**, 349 (1929); **106**, 309 (1931).

[9]) F. Alten, H. Weiland u. H. Loofmann, Angew. Chem. **46**, 668 (1933).

[10]) Diese Ztschrft. **76**, 438 (1929).

Zur Feststellung der günstigsten [H·] wurden nun 10 γ Al wie oben angefärbt und mit konz. Acetat-Pufferlösungen von verschiedenem p_H-Wert versetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

p_H	Extinktion nach 1 Stde.	Extinktion nach $3^1/_2$ Stdn.	Extinktion nach 6 Stdn.	Extinktion nach 22 Stdn.
6,41	0,201	0,179	0,175	0,093
6,18	0,204	0,190	0,178	0,107
5,92	0,201	0,184	0,183	0,102
5,75	0,192	0,170	0,144	0,092
5,55	0,169	0,135	0,110	0,073
5,38	0,141	0,111	0,077	0,060

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die günstigste [H·] bei $p_H = 5{,}9-6{,}2$ liegt; wir brachten dementsprechend bei den folgenden Versuchen durch Zugabe eines konz. Natriumacetat-Ammonacetat-Essigsäure-Puffergemisches zur angefärbten Lösung die [H·] auf gleichbleibend $p_H = 6{,}0$.

Aus der Tabelle geht weiter hervor, daß die Färbung innerhalb der ersten 3 Stunden schon erheblich verblaßt. Das Verblassen der Al-Lacklösungen verschiedener Konzentration zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2.

γ Al	Reagens *ccm*	Extinktion nach $^1/_2$ Stde.	Extinktion nach $1^1/_2$ Stdn.	Extinktion nach 3 Stdn.	Extinktion nach 6 Stdn.	Differenz $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Stdn. %	$k_{5\gamma}$*) nach $^1/_2$ Stde.	$k_{5\gamma}$*) nach $1^1/_2$ Stdn.
5	5	0,110	0,105	0,100	0,098	4,6	0,110	0,105
10	5	0,216	0,216	0,209	0,200	—	0,108	0,108
15	5	0,330	0,325	0,322	0,310	1,5	0,110	0,108
50	10	1,096	1,085	1,075	1,032	1,0	0,110	0,109

*) Extinktion, bezogen auf 5 γ.

Danach empfiehlt es sich, die Proben nach Anfärben $^1/_2$ Stde. stehen zu lassen und dann innerhalb der nächsten Stunde zu messen.

Weiterhin ist aus der Tabelle ersichtlich, daß bei Anwendung einer Reagensmenge in größerem Überschuß Proportionalität zwischen Konzentration und Farbtiefe besteht.

Um festzustellen, wieviel Reagens bei einer bestimmten Al-Konzentration zur Erreichung der tiefsten Färbung erforderlich ist, wurden steigende Al-Mengen mit steigenden Reagensmengen (0,1 *g* Farbstoff in 100 *ccm* Wasser) versetzt.

Tabelle 3.

γ Al	Reagens *ccm*	$k_{5\gamma}$	Reagens *ccm*	$k_{5\gamma}$	Reagens *ccm*	$k_{5\gamma}$	Reagens *ccm*	$k_{5\gamma}$
0,2	2	0,250	—	—	—	—	—	—
0,5	2	0,210	—	—	—	—	—	—
1,0	2	0,105	5	0,100	—	—	—	—
2,0	2	0,098	5	0,103	—	—	—	—
5,0	—	—	5	0,103	—	—	—	—
10,0	—	—	5	0,094	10	0,102	—	—
20,0	—	—	5	0,087	10	0,101	—	—
50,0	—	—	—	—	10	0,097	25	0,107
100,0	—	—	—	—	—	—	25	0,101

Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß Mengen unter 1 γ nicht mehr bestimmbar sind und daß weiter benötigt werden

bis 5 γ Al . . . . . 5 *ccm* Reagens
„ 20 γ Al . . . . . 10 „ „
„ 100 γ Al . . . . . 25 „ „

Für genaue Bestimmungen kleiner Al-Mengen ist es nicht tunlich, zuviel Reagens zu verwenden, da die Eigenfarbe des Reagenses so stark ist, daß kleine Al-Mengen nicht mehr mit der für genaue Messungen erforderlichen großen Schichtdicke gemessen werden können.

Es wurde weiter gefunden, daß verschieden alte Reagenslösungen mit dem Alter sinkende Extinktionen ergeben. Bei gleich altem Reagens zeigten dagegen zur gleichen Zeit angesetzte und colorimetrierte Parallelen sehr gute Übereinstimmung.

Phosphorsäure und organische Oxysäuren verhindern die Bildung des Al-Lackes; zwei- und dreiwertige Kationen bilden wie das Aluminium, jedoch schwächer gefärbte Verbindungen.

Den Einfluß von Fe, Mg und P_2O_5 zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

$\frac{10\ \gamma\ Al}{+\ mg\ P_2O_5}$	Extinktion k	$+\ mg$ Fe	k (ohne Glycerin)	k (mit Glycerin)
—	0,186	—	0,186	0,186
0,01	0,179	0,01	0,184	0,193
0,1	0,158	0,1	0,163	0,205
1,0	0,058	1,0	0,154	0,225
10,0	0,025	10,0	0,004	0,062
50,0	0,020	—	—	—

	k
1 *mg* Fe ohne Al	0,134
5 *mg* Mg ohne Al	0,194

Kleine Mengen Phosphorsäure erniedrigen die Extinktion schon sehr stark; dasselbe trifft für die organischen Oxysäuren zu. Kleine Mengen Eisen flocken aus und reißen den Al-Lack mit; hält man das Eisen durch Glycerinzusatz in Lösung, wird die Extinktion erhöht.

Die Färbung von 1 *mg* Fe entspricht der Färbung von etwa 7 γ Al, die Färbung von 5 *mg* Mg entspricht der Färbung von etwa 10 γ Al. Mangan verhält sich ähnlich wie Eisen.

Es ist also unbedingt erforderlich, Phosphorsäure, Eisen, Mangan und Magnesium zum größten Teil zu entfernen.

Versuche, die Phosphorsäure als Uranyl-, Zinn- oder Bariumphosphat abzuscheiden, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Dagegen wurde gefunden, daß bei Zugabe von $Li^{\cdot}$ in stark alkalischer Lösung so wenig Li_3PO_4 in Lösung blieb, daß die Extinktion des Al-Lackes nicht mehr wesentlich erniedrigt wurde.

Es wurde so vorgegangen, daß zur zu untersuchenden Lösung Lithiumchlorid und Ätznatron zugegeben wurden; dann wurde stark gekocht. Dabei fallen Eisen, Mangan und Chrom quantitativ als Hydroxyde, die größte Menge Magnesium und Calcium als Phosphate, bezw. Hydroxyde, die Phosphorsäure als Lithiumphosphat, während das Aluminium fast quantitativ als Aluminat in Lösung bleibt. In Lösung bleibende geringe Mengen von Ca, Mg und Li_3PO_4 stören nicht mehr.

Diese Trennung des Aluminiums von Phosphorsäure und Kationen muß unbedingt in Quarzgefäßen vorgenommen werden, da durch die Behandlung mit Natronlauge zu große und nach der Qualität des Glases schwankende Mengen Al aus dem Glas gelöst werden würden. Es erwies sich weiter als empfehlenswert, den Al-Gehalt durch Vergleichsmessungen, nicht durch Absolutmessungen zu ermitteln und die Al-Vergleichslösungen genau wie die Versuchslösungen zu behandeln, um einen etwaigen Al-Gehalt der verwendeten Reagenzien bequem kompensieren zu können.

Da bei Gegenwart nur kleiner Mengen Phosphorsäure das Lithiumphosphat schlecht ausfällt und immer noch Spuren Phosphorsäure in Lösung bleiben, muß zur Versuchs- und Vergleichslösung von Anfang an eine größere Menge Phosphorsäure zugesetzt werden.

Die nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Resultate waren durchaus befriedigend, wie Tabelle 5 (S. 96) zeigt.

Zu je 5 *ccm* reiner Al-Lösung, in 5 *ccm* 10, 30, 50 und 80 γ Al enthaltend, wurden je 5 *mg* PO_4''' als KH_2PO_4 zugesetzt: Vergleichslösungen. Zu je 5 *ccm* Al-Lösung, 5, 10, 15, 25, 50 und 100 γ Al enthaltend, wurden je 1 *mg* $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und je 5 *mg* PO_4''' zugesetzt: Versuchslösungen. Die Lösungen wurden, wie oben beschrieben, mit LiCl und NaOH behandelt, angefärbt und colorimetriert.

Tabelle 5.

Versuchslösung γ Al	Vergleichslösung γ Al	Reagens *ccm*	Gefunden γ Al	Fehler γ	Fehler %
5	10	5	4,9	— 0,1	2,0
10	10	5	9,2	— 0,8	8,0
15	10	5	14,0	— 1,0	6,7
25	30	10	23,4	— 1,6	6,4
50	50	10	48,0	— 2,0	4,0
100	80	15	96,5	— 3,5	3,5

Tabelle 6 zeigt Absolutmessungen im Stufenphotometer von Zeiss mit den Versuchs- und Vergleichslösungen.

Tabelle 6.

Versuchslösung γ Al	k	$k_{10\gamma}$	Vergleichslösung γ Al	k	$k_{10\gamma}$
5	0,094	0,188	—	—	—
10	0,178	0,178	10	0,192	0,192
15	0,270	0,180	—	—	—
25	0,476	0,190	30	0,611	0,204
50	0,975	0,195	50	1,017	0,203
100	1,978	0,198	80	1,636	0,204
im Mittel:	—	0,188	—	—	0,201

Auch hier liegen die aus den Versuchslösungen erhaltenen Extinktionen um etwa 6,5% niedriger als die aus den Vergleichslösungen, was vielleicht auf einen geringfügigen Al-Verlust durch Adsorption beim Ausfällen der Kationen zurückzuführen ist.

Arbeitsvorschrift.

Reagenzien.

1. Eine 0,1%ige wäßrige Lösung von Eriochromcyanin R conc. G. (Dr. G. Grübler u. Co., Leipzig).

Die Eriochromcyaninlösung ist täglich frisch und für die ganze Serie von Vergleichsmessungen ausreichend anzusetzen, da ein einige Tage altes Reagens eine schwächere Farbe ergibt.

2. 2 n-Natronlauge.

Natrium hydricum in rotulis (Merck) ist annähernd Al-frei. Die Natronlauge darf nur in paraffinierten Flaschen aufbewahrt werden.

3. 0,2 n-Essigsäure.

4. Monokaliumphosphatlösung 7 *g*/1000.

1 *ccm* = etwa 5 *mg* PO_4'''.

5. LiCl-Lösung 10%ig.

6. Kalium- oder Ammoniakalaunlösung, enthaltend 10, 30, 50 und 80 γ Al in 5 *ccm*.

7. Pufferlösung.

400 *ccm* 5 n-Ammonacetatlösung
200 „ 4 n-Natriumacetatlösung
25 „ 4 n-Essigsäure
auf 1000 *ccm* aufgefüllt.

Diese konz. Puffermischung hat bei 10facher Verdünnung den p_H-Wert 6,0.

Ausführung der Bestimmung:

Trennung des Aluminiums von P_2O_5 und Kationen.

Zunächst ist zur zweckmäßigsten Dosierung der Reagenszugabe der ungefähre Al-Gehalt der zu untersuchenden Lösung zu ermitteln.

5 *ccm* der Versuchslösung und 5 *ccm* reinstes Wasser werden je in einem Quarz-Reagensglas von 25 *ccm* Inhalt mit 2 *ccm* Phosphatlösung (4) und 1 *g* (= etwa 4 Plätzchen) Ätznatron (Merck, in rotulis) versetzt und 1 Minute gekocht. Zu der heißen Lösung fügt man 2 *ccm* Lithiumchloridlösung (5) hinzu und kocht eine weitere Minute, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Man läßt nun abkühlen, zentrifugiert und gießt das klare Zentrifugat in einen 100 *ccm*-Meßkolben ab, in dem sich soviel Salzsäure (etwa 10 *ccm* 10%ige) befindet, daß nach Zugabe des Zentrifugats die Flüssigkeit im Kolben noch sauer ist. Der Rückstand im Quarzglas wird mit 2 *ccm* Wasser aufgewirbelt und zentrifugiert; auch dieses Zentrifugat wird in den Meßkolben gegeben.

Anfärben des Aluminiums.

Nun fügt man 10 *ccm* Eriochromcyaninlösung (1) hinzu, versetzt tropfenweise mit 2 n-Natronlauge (2), bis die Farbe blauviolett ist, und setzt unter dauerndem Schütteln tropfenweise 0,2 n-Essigsäure (3) hinzu, bis die Farbe von Blauviolett über Gelb gerade nach Rötlichviolett umschlägt. Hierauf fügt man 10 *ccm* der Pufferlösung (7) hinzu, füllt zur Marke auf und mißt nach etwa ½ Stunde die Extinktion der Versuchslösung gegen die Blindlösung im Gelbgrün (531 $m\mu$). Die gemessene Extinktion × 50 = ungefährer Al-Gehalt der Probe in γ[1]).

Zur genauen Al-Bestimmung gibt man nun zu den wie oben getrennten Versuchs- und Vergleichslösungen anstatt 10 *ccm* Eriochromcyaninlösung bei

etwa 5— 15 γ Al 5 *ccm* Reagenslösung
„ 15— 50 γ „ 10 „ „
„ 50—100 γ „ 15 „ „

[1]) 10 γ Al/100 ergeben eine Extinktion von etwa 0,2 bei 531 $m\mu$.

und verfährt wie oben. An Stelle der Absolutmessung bei der Feststellung des ungefähren Al-Gehalts vergleicht man nun gegen eine Al-Standardlösung ungefähr gleicher Konzentration unter Benutzung eines Gelbgrünfilters.

Zusammenfassung.

Der colorimetrische Nachweis kleinster Aluminiummengen mit Eriochromcyanin wurde zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für Al-Mengen von 5—100 γ erweitert.

Es wurde festgestellt, daß der Al-Lack mit Eriochromcyanin dem Beerschen Gesetz gehorcht und daß sowohl colorimetrische Versuchs- wie Vergleichsmessungen zu befriedigenden Ergebnissen führen.

Die Abscheidung der Phosphorsäure wurde mit Li^+ in alkalischer Lösung, die Trennung des Aluminiums von störenden Kationen wurde mit Natronlauge durchgeführt.

Es wurde eine genaue Arbeitsvorschrift zur Bestimmung kleinster Aluminiummengen nach dieser Methode gegeben.

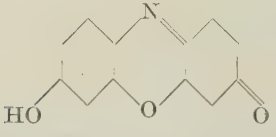
Der Nachweis der Hydrosulfite (Sulfoxylate), Eisen(2)-salze, Hypochlorite und Bichromate durch Resorufin.

Von

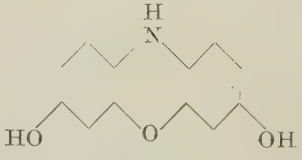
Hermann Eichler, Sternberg in Mähren.

[Eingegangen am 24. November 1933.]

Das in alkalischer Lösung gelbrot fluorescierende Resorufin (I) gibt nach H. Brunner und Ch. Krämer[1]), bezw. nach R. Nietzki, A. Dietze und F. Mäckler[2]) einerseits durch Reduktion das Hydroresorufin (II), dessen alkalische Lösung keine Fluorescenz zeigt. Andererseits ist das Resorufin durch Oxydationsmittel leicht zerstörbar. Es liegt also in der Reduktions-, bezw. Oxydationswirkung gewisser Stoffe eine Möglichkeit ihres Nachweises.



I



II

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **17**, 1847 (1884); vergl. diese Ztschrft. **96**, 18 (1934).

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 3020 (1889); vergl. diese Ztschrft. **96**, 17 (1934).

Zum Nachweis von Hydrosulfit[1]) versetzt man die zu prüfende, sodaalkalische Lösung tropfenweise mit einer Lösung von 0,2 *g* Resorufin und 0,2 *g* Soda in 100 *ccm* luftfreiem Wasser. Sind Hydrosulfite oder Eisen(2)-oxydhydrat zugegen, so tritt keine Fluorescenz auf; erst überschüssiges Resorufin erteilt der Lösung eine Fluorescenz. In Abwesenheit von Hydrosulfiten oder Eisen(2)-oxydhydrat erzeugt bereits der erste Tropfen Resorufinlösung eine intensive gelbrote Fluorescenz. Es ist zweckmäßig, die Eisen(2)-salze vor der Prüfung mit Ammoniak als Oxydhydrat zu fällen. Die Lösung des Hydroresorufins geht an der Luft oder durch Persulfate in die fluorescierende des Resorufins über.

Da das Natriumhydrosulfit in Lösung eine Spaltung zu dem Sulfit und dem Sulfoxylat (SO_2'') erfährt und Hydrosulfite, nicht aber Sulfite das Resorufin reduzieren, so weist man durch diese Reaktion nur das entstandene Sulfoxylat, nicht aber das Sulfit nach.

Bichromate oxydieren das Resorufin in schwefelsaurer Lösung in der Hitze, Hypochlorite bereits in der Kälte. Nach dem Alkalischmachen ist, wenn genügend Oxydationsmittel vorhanden waren, keine Fluorescenz mehr zu beobachten. Kaliumpermanganat oxydiert in schwefelsaurer und in sodaalkalischer Lösung.

Sulfite, Arsenite, Thiosulfate und Formaldehyd bringen die Fluorescenz des Resorufins weder in der Kälte, noch in der Hitze zum Verschwinden. Sulfide reduzieren in der Kälte nicht, zersetzen aber bei höherer Temperatur das Resorufin.

Diese Reaktionen sind vor allem zum Nachweis der Hydrosulfite (Sulfoxylate) in den Küpen, der Bichromate in den Nachchromierbädern der Färberei, der Hypochlorite (Chlorkalk) in den Bleichlaugen und zur Kontrolle der Reduktionskraft der Vitriolküpen geeignet.

Versuche zur Ausgestaltung dieser Nachweismethoden zur quantitativen Bestimmung der Hydrosulfite, bezw. Sulfoxylate, Bichromate, Hypochlorite und Permanganate sind im Gang.

Der Nachweis der Nitrite mit Magdalarot.

Von

Hermann Eichler, Sternberg in Mähren.

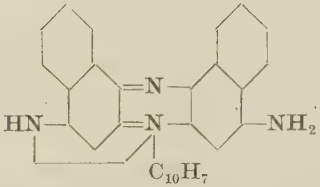
[Eingegangen am 24. November 1933.]

Nach der vom Verfasser beschriebenen Methode[2]) kann man Nitrate neben Nitriten durch die Bildung fluorescierender Verbindungen nachweisen. Ein Nachweis der Nitrite neben Nitraten gelingt nur vorteilhaft

[1]) Meist jetzt Hyposulfit genannt ($Na_2S_2O_4$). Die Schriftleitung.

[2]) Diese Ztschrft. **96**, 17 (1934).

in wäßriger Lösung. Da man in dieser die Nitrite nicht in eine fluorescierende Verbindung überführen kann, bleibt nur noch die Möglichkeit, durch sie einen in saurer Lösung fluorescierenden Farbstoff in eine nicht fluorescierende Verbindung überzuführen. Diese Bedingungen erfüllt das Magdalarot



welches nach E. Salm[1]) in 2 n-Säure gelb, in n-Säure rosa, bei $p_H = 4$ rot mit roter Fluorescenz und bei $p_H = 15$ lila ist. Durch Behandeln mit einer Nitritlösung in der Hitze wird es in eine nicht fluorescierende Verbindung übergeführt. Die wäßrige Lösung des Magdalarots zeigt in der Kälte nur eine schwache, in der Hitze dagegen eine intensive gelbrote Fluorescenz.

Zum Nachweis verwendet man eine Lösung von 0,1 *g* Magdalarot in 100 *ccm* Wasser und etwas Essigsäure. Man versetzt 5—10 *ccm* Wasser mit möglichst wenig dieser Lösung, säuert in der Kälte mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Fluorescenz und bis zum Auftreten der Violettfärbung an. Die in der Hitze dann intensiv gelbrot fluorescierende Lösung (falls in der Siedehitze keine Fluorescenz auftritt, muß mit Wasser verdünnt werden!) versetzt man mit der auf Nitrite zu prüfenden, neutralen oder schwach alkalischen Lösung. Bei Gegenwart von Nitriten verschwindet die Fluorescenz sofort unter gleichzeitiger Blaufärbung. Kupfer(2)- und Eisen(2)-salze wirken günstig auf die Reaktion, letztere lassen das Verschwinden der Fluorescenz besonders deutlich hervortreten. Nitrate bringen selbst bei langem Kochen die Fluorescenz nicht zum Verschwinden. Die Methode ist also zum Nachweis der Nitrite neben Nitraten bei Gegenwart gefärbter Substanzen geeignet.

Sulfite und Thiosulfate bringen unter den für den Nachweis der Nitrite geltenden Bedingungen die Fluorescenz zum Verschwinden, Hypochlorite, Bichromate und Permanganate zerstören das Magdalarot. Formaldehyd beeinflußt die Fluorescenz nicht.

Die Ausarbeitung dieses Nachweises zu einer quantitativen Bestimmungsmethode der Nitrite ist im Gang. Der Firma Durand und Huguenin, Basel, danke ich für die gefällige Überlassung von Magdalarot.

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **57**, 500 (1907).

Richtige Herstellung und Behandlung des Bunsenschen Bürettenverschlusses.

Beiträge zur Maßanalyse III[1]).

Von

Dr. **Paul Fuchs**, Böhlitz-Ehrenberg b. Leipzig.

[Eingegangen am 2. November 1933.]

Die Sicherheit von Titrationen hängt zum nicht geringen Teil vom einwandfreien Funktionieren des Bürettenverschlusses ab, weshalb der Herstellung dieses wichtigen Hilfsapparates der Laboratoriumsarbeit besondere Sorgfalt zugewendet werden muß. Leider vermißt man aber in den maßanalytischen und anderen einschlägigen Lehrbüchern die dafür nötigen genauen Anweisungen. Die Bücher begnügen sich mit kurzen, allgemein gehaltenen Beschreibungen, obgleich, wie hier einmal grundsätzlich betont sein mag, Vorschriften für die Herstellung von viel beanspruchten Laboratoriumsapparaten, zu denen auch die Bürettenverschlüsse gehören, kaum eingehend und exakt genug sein können. Vom Bunsenschen Bürettenventil, von dem hier die Rede sein soll, bringen auch neue Auflagen von Spezialwerken z. T. direkt schlechte und irreführende Abbildungen. Kein Wunder daher, wenn in der Praxis häufig unbefriedigende Erfahrungen mit unsachgemäß selbstgefertigten Apparaten gemacht werden und wenn seit langem das Bestreben besteht, insbesondere das billige, einfache und praktische Bunsenventil (völlig überflüssigerweise) mehr und mehr durch teuere Glashähne zu ersetzen, die bekanntlich wieder ihre eigenen Nachteile haben.

Das alte Bunsenventil läßt sich leicht zu einem allen Anforderungen genügenden Präzisionsinstrument ausgestalten, wenn bei der Herstellung folgende Bedingungen erfüllt werden.

a) **Material.** Das notwendige Material, Gummischlauch und Glasstäbchen, muß nicht nur seiner Qualität nach sorgfältig ausgewählt werden, sondern auch in den Abmessungen aufeinander abgestimmt sein. Da der Gummi eines Bürettenventils dauernder Einwirkung der Titrierflüssigkeiten sowie häufiger mechanischer Beanspruchung während des Titrierens ausgesetzt ist, so darf nur allerbester Paragummi verwendet werden. Schwarzer Schlauch ist im allgemeinen dem roten vorzuziehen, da er trotz der Einwirkung der Reagenzien länger elastisch bleibt und daher länger dicht hält. Sehr wichtig ist die Wandstärke des Schlauches. Sie darf bei einem inneren Schlauchdurchmesser von etwa 3 *mm* nicht unter 1,5 *mm* liegen; es wird dadurch das notwendige

[1]) Abhandlung I: diese Ztschrft. **76**, 166 (1929); Abhandlung II: diese Ztschrft. **78**, 125 (1929).

weiche Arbeiten des Ventils erreicht. — Bei der Auswahl des Glasstabes für die Herstellung des Verschlußstäbchens sehe man zunächst darauf, daß er an der Oberfläche keine stärkeren Längsrillen oder Streifen aufweist (die beim Ziehen des Stabes aus in der Glasmasse enthaltenen Luftbläschen entstanden sind und leicht Undichtigkeit des fertigen Ventils verursachen können); schwache Längsrillen sind unbedenklich. Unter den geeigneten Glasstäben wählt man einen von solcher Dicke aus, daß er sich gerade noch ein Stückchen in den Gummischlauch hineinschieben läßt, ohne daß es dazu eines besonderen Druckes bedürfte.

b) **Herstellung des Verschlußstäbchens.** Ein glattes Ende des gewählten Glasstabes wird in der Gebläseflamme unter dauerndem gleichmäßigen Drehen abgerundet, bis eine leichte Verdickung des Stabendes entstanden ist. Nach dem Erkalten wird es (nach vorherigem Anritzen) in einer Länge von etwa 8 *mm* abgebrochen. Das Abbrechen so kurzer Stabstückchen kann Schwierigkeiten machen, gelingt aber ganz leicht, wenn man den Stab bis zur angeritzten Stelle in das Kopfende eines Korkbohrerrohres von passender Weite steckt, wodurch man eine kräftige Handhabe erhält. Die scharfe Kante der frischen Bruchfläche des Verschlußstäbchens wird am einfachsten mit der Feile abgestumpft. Durch das beschriebene Abrunden und Verdicken in der Flamme werden die am ursprünglichen Glasstab meistens vorhandenen schwachen Längsrillen unschädlich gemacht; nach Einschieben des Stäbchens in den Schlauch (Abrundung nach unten) liegt dieser in einer schmalen Kreiszone vollkommen glatt an und schließt trotz relativ geringer Spannung dicht. Das Ventil öffnet sich bereits bei schwachem Fingerdruck, wie es für die leichte und sichere Ausführung der Titrationen von Wichtigkeit ist. Nach außen macht sich die Lage des Stäbchens im Schlauch nur durch eine ganz geringe Verdickung bemerkbar. Es ist falsch, einfach ein dickeres, cylindrisches Glasstück (ohne es in der Flamme abzurunden) als Verschluß zu verwenden, wie es häufig geschieht und empfohlen wird, da infolge der erwähnten Längsrillen im Glas ein dichter Abschluß hier nur dann zu erzielen ist, wenn der Schlauch den ganzen Cylinder sehr straff umspannt; ein solches Ventil spricht sehr schwer an, so daß die Finger durch den notwendigen starken Druck rasch ermüden. Auch von der Verwendung von Glastropfen (hergestellt durch Erhitzen eines Glasstabendes, bis das flüssige Glas in Form eines Tropfens abfällt) ist abzuraten, da man gewöhnlich erst eine ganze Reihe solcher Tropfen herstellen muß, ehe man einen von wirklich geeigneter Größe erhält. Ähnliches gilt für Glaskugeln.

c) **Behandlung des fertigen Ventils.** Ein richtig hergestelltes Bunsensches Bürettenventil tut sehr lange seine Dienste. Zeigt sich aber im Laufe der Zeit durch die obenerwähnten Einflüsse oder nach längerem Nichtgebrauch der Bürette einmal Undichtwerden, so braucht man noch

nicht gleich den Schlauch zu erneuern, sondern kann sich (besonders in eiligen Fällen) sehr einfach dadurch helfen, daß man den Schlauch da, wo das Verschlußstäbchen sitzt, mit einem dünnen angefeuchteten Faden (Heftzwirn) umbindet und den Faden so weit anzieht, wie gerade nötig ist, um ein weiteres Tropfen der Bürette sicher zu verhindern. Den Befestigungsknoten bringt man seitwärts an. Beim Drücken arbeitet das Ventil wieder wie vorher und der dünne Faden stört nicht im geringsten.

Vor einer Titration, insbesondere auch dann, wenn eine leere Bürette frisch gefüllt wurde, muß darauf geachtet werden, daß im Ventilschlauch ober- und vor allem unterhalb des Verschlußstäbchens keine Luftblasen hängen bleiben, welche die Titration stören können. Zu ihrer einfachen und sicheren Entfernung drückt man nach völliger Füllung der Bürette den Schlauch erst oberhalb des Stäbchens einige Male fest zusammen, biegt ihn dann an dieser Stelle nach oben um, so daß die Ausflußspitze der Bürette schräg nach oben zeigt, und läßt nun durch Öffnen des Ventils einen kräftigen Flüssigkeitsstrahl austreten, der etwaige Luftbläschen (die sich ursprünglich unterhalb des Verschlußstäbchens befanden) leicht mitnimmt und durch die Ausflußspitze entfernt. Trotz dieser Maßnahmen wird man mitunter feststellen, daß beim Gebrauch der Bürette sich im Ventil wieder störende Luftblasen ansammeln. Das rührt daher, daß man nicht immer genau auf das Verschlußstäbchen drückt, sondern manchmal auch den Schlauch unterhalb davon etwas zusammenpreßt. Beim Nachlassen des Druckes schließt sich zunächst das Ventil, worauf bei nachfolgender Ausdehnung des Schlauches winzige Luftmengen in die Auslaufspitze eingesaugt werden, die sich allmählich unterhalb des Stäbchens zu einer größeren Blase ansammeln. Man betätige das Ventil also durch einen Druck mehr von oben als von unten. Mit der Zeit eingedrungene Luft entfernt man wie geschildert. Ein zweites Mittel, störende Luft unterhalb des Ventils leicht herauszubringen, besteht darin, daß man das Ausflußrohr der Bürette aus starkwandigem Glasrohr mit geringer lichter Weite (etwa 2 *mm*) herstellt. Aus einem solchen engen Rohr wird die Luft von der Flüssigkeit leicht und vollständig verdrängt, auch ohne daß man ihm die Richtung nach oben gibt. Büretten mit Bunsenverschluß, die längere Zeit nicht benutzt werden, hebe man nicht leer auf, da der trockene Gummi des Schlauches in der Laboratoriumsluft leichter verdirbt, sondern spüle sie vor der Aufbewahrung mit Wasser durch und lasse wenigstens den Gummiverschluß mit Wasser gefüllt.

Bemerkungen zur Analyse der Koksofengase.

Von

P. K. Ssakmin.

Leningrader Hochdruck-Institut und Charkower Kohlenchemisches Institut.

[Eingegangen am 5. August 1933.]

Bei Untersuchungen über die Trennung der Koksofengase in ihre Komponenten durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen hatte ich viele Analysen dieser Gase auszuführen. Ich bediente mich dabei mit gutem Erfolg zur Bestimmung der absorbierbaren Bestandteile der Gasbürette von H. Bunte[1]) und zur Verbrennung des nicht absorbierbaren Restes bei 300 und 800° des Verfahrens von Ed. Jäger[2]). Nachstehend teile ich einige Bemerkungen hierzu mit.

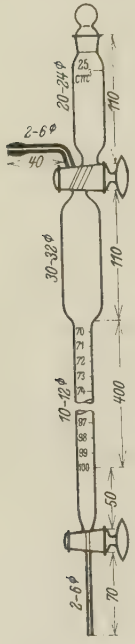


Abb. 10.

1. Bestimmung der absorbierbaren Anteile mit der Buntebürette.

Die Buntebürette hat den Vorzug, daß die Gasmenge ein für allemal in derselben verbleibt, so daß Gasverluste und Einsaugen von Luft, die bei der Überführung in Absorptionspipetten Gefahrenquellen bieten, ausgeschlossen sind.

Da in Koksofengasen der absorbierbare Teil 15% nicht übersteigt, muß man die Bürette für diesen Spezialfall in der in Abb. 10 dargestellten Form mit einer oberen Erweiterung verwenden. Die Einteilung gestattet dabei 0,1 *ccm* abzulesen.

Da eine Bestimmung der verschiedenen absorbierbaren Anteile hintereinander immerhin eine Zeitspanne umfaßt, innerhalb deren sich die Temperatur des Raumes merklich ändern kann, empfiehlt es sich, die Bürette (samt Stativ) vor jeder Ablesung in ein hohes cylindrisches Blechgefäß mit Wasser, dessen Temperatur als für den fraglichen Zeitraum konstant angenommen werden kann, 1 Minute lang mit geschlossenen Hähnen ganz einzutauchen, mit oberem offenen Hahn im Thermostaten 1 Minute lang zu lassen, das Wasser im oberen Gefäß bis zur Marke zuzugießen und den Hahn zu schließen.

Nach dem Herausnehmen stellt man das Stativ mit der Bürette in eine flache Blechschale, so daß der Arbeitstisch nicht naß wird.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **17**, 332 (1878).
[2]) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 775 (1904).

Man hat gegen die Bunte bürette den Einwand erhoben, daß sie unwirtschaftlich sei, weil jedesmal die Absorptionslösung verloren gehe. Bei der geringen Menge der einzelnen absorbierbaren Stoffe in den Koksofengasen ist es aber möglich, die Absorptionsmittel (außer der Kupferlösung) so weit zu verdünnen, daß der Reagenzienverbrauch trotzdem niedrig bleibt.

Bei der von mir befolgten Arbeitsweise bleibt nach Absorption des Kohlendioxyds, der Olefine und des Sauerstoffs eine 5%ige Kalilauge in der Bürette. Die Dampfspannung derselben ist nur 0,5 *mm* geringer, als die des Wassers, so daß ein Auswaschen mit Wasser, das seinerseits Fehler durch die Löslichkeit der Gase in Wasser bedingen kann, nicht erforderlich ist. Nur nach der Absorption des Kohlenoxyds mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung muß das Gas zur Entfernung der Ammoniakdämpfe mit Wasser gewaschen werden.

Für die Bestimmung der absorbierbaren Bestandteile sind folgende Reagenzien erforderlich:

1. eine 5%ige Lösung von Kaliumhydroxyd in Wasser,
2. gesättigtes Bromwasser,
3. trockenes Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$),
4. Cupro-Ammoniumchlorid-Lösung, 250 *g* NH_4Cl in 750 *ccm* Wasser gelöst, versetzt mit 200 *g* Cuprochlorid,
5. konz. Ammoniak (D 0,91).

Bei der Ausführung der Bestimmung wird, nach Füllung der Bürette mit dem Gas, aus dem oberen Ansatzgefäßchen das durch die Hand erwärmte Wasser ausgegossen, durch frisches ersetzt und die Bürette mit geschlossenen Hähnen samt Stativ 1 Minute lang in das Wassergefäß eingetaucht. Dann öffnet man den oberen Bürettenhahn für 1 Minute, füllt das Wasser im oberen Gefäß wieder zur Marke auf, schließt den oberen Hahn, nimmt die Bürette aus dem Wassergefäß, stellt sie in eine Blechschale und liest ab.

Vor Beginn der Analyse füllt man je ein Gläschen von 60 *ccm* Inhalt mit Bromwasser, bezw. einer Mischung von 3 Raumteilen Reagens 4 und 1 Raumteil Reagens 5.

Nun bestimmt man das Kohlendioxyd durch Absorption mit Kalilauge und die Olefine mit Bromwasser, worauf man mit Kalilauge wäscht.

Zur Sauerstoffbestimmung gibt man in die Porzellanschale etwas festes Natriumhyposulfit und 5%ige Kalilauge und saugt dieses Reagens in die Bürette ein.

Das Kohlenmonoxyd absorbiert man mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung und wäscht vor dem Ablesen (2mal) mit Wasser.

Ist in dem Gas auch Schwefelwasserstoff zu bestimmen, so schüttelt man es vor der Kohlendioxydbestimmung mit Jodlösung (5 *g* KJ + 2,5 *g* J in 100 *ccm* Wasser) und wäscht vor dem Ablesen mit 5%iger Thiosulfatlösung.

2. Bestimmung von Wasserstoff, Methan, Äthan und Stickstoff in dem unabsorbierten Rest.

In den Kokereilaboratorien pflegt man die Analyse des unabsorbierbaren Restes meistens mit Hilfe der Drehschmidtschen glühenden Platinverbrennungscapillare[1]) auszuführen. Da man dabei meistens nur 15 *ccm* verbrennt, während der unabsorbierte Rest von 100 *ccm* Koksofengas etwa 87 beträgt, so vergrößern sich die Analysenfehler auf das 6fache. Bei der Verbrennung in der Drehschmidt-Capillare benutzt man als Sperrflüssigkeit Kochsalzlösung. Diese absorbiert aber das bei der Verbrennung gebildete Kohlendioxyd in so merklichem Maße, daß der für Wasserstoff gefundene Wert erheblich zu hoch, der für Methan gefundene zu niedrig ist.

Wesentlich aber ist ferner der Umstand, daß man bei dieser Methode nur eine Gesamtverbrennung, also auch nur einen Wert für gebildetes Kohlendioxyd und einen Kontraktionswert erhält. Mit Hilfe dieser zwei Werte kann man aber nicht drei Bestandteile, Wasserstoff, Methan und Äthan, ermitteln, weil dazu drei Gleichungen mit drei Unbekannten erforderlich sind. Infolgedessen begnügt man sich meist damit, nur Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe (ausgedrückt als Methan) zu berechnen und den Äthangehalt zu vernachlässigen. Wenn man aber ein Jägersches Quarzröhrchen[2]) mit Kupferoxydfüllung benutzt, so kann man die Gase bei zwei verschiedenen Temperaturen (300 und 800°) verbrennen. Man kann hierdurch erst den Wasserstoff allein bestimmen und aus der bei der zweiten Verbrennung erhaltenen Kontraktion und Kohlendioxydmenge Methan und Äthan errechnen.

Zur Ausführung einer solchen fraktionierten Verbrennung hat P. Rassfeld[3]) einen Apparat angegeben. Derselbe erfordert aber, daß man vor jeder neuen Verbrennung die Bürette vom Apparat lostrennt, und sie mit dem zu analysierenden Gas füllt; er bietet außerdem die Gafahr, daß aus der Pipette Laugetröpfchen in das Verbrennungsröhrchen gelangen können. Diese Fehler vermeidet der von mir konstruierte, in Abb. 11 (S. 107) dargestellte Verbrennungsapparat, bei dem beiderseits des Verbrennungsröhrchens je eine Lungesche Bürette angebracht ist, in der die Messung des Gases erfolgen kann. Die Absorptionspipette

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 2345 (1888); vergl. diese Ztschrft. **50**, 429 (1911).

[2]) a. a. O.

[3]) Gas- u. Wasserfach **72**, 344 (1929).

ist mit dem Verbrennungsrohr durch ein vertikales, 300 *mm* langes Rohr von 2 *mm* innerem Durchmesser verbunden, so daß die Gefahr des Eintretens von Laugetröpfchen in das Kupferoxydröhrchen vermieden ist. Das Quarzröhrchen mit Kupferoxyd wird bei der Verbrennung in einem elektrischen Röhrenofen erhitzt. Dieser besitzt zwei Chromnickeldrahtwicklungen. Schaltet man nur die eine in das Lichtnetz mit 110 Volt ein, so erhält man in dem Quarzröhrchen 300°, schaltet man beide ein, so erhält man eine Temperatur von 800°.

Als Sperrflüssigkeit benutze ich Quecksilber. Beide Lungebüretten sind mit je einer Niveaubirne verbunden. Sie haben eine Einteilung, die ein Ablesen des Gasvolumens auf 0,2 *ccm* ermöglicht. Hinsichtlich des Abmessens des Gases in den Lungebüretten ist zu beachten, daß

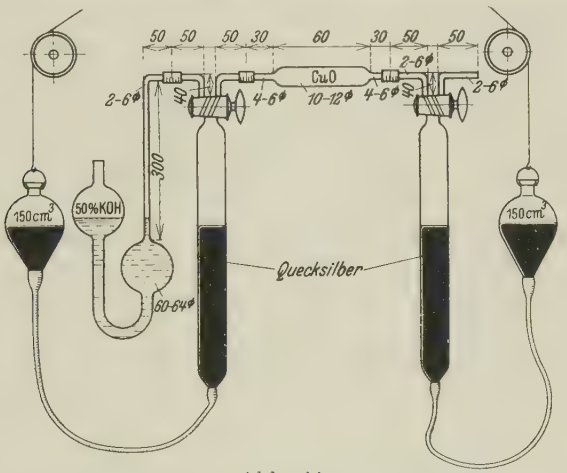


Abb. 11.

das Gas bei der Bestimmung der absorbierbaren Anteile in der Bunte-bürette immer unter dem durch den Barometerstand angegebenen Druck und dem Druck der Wassersäule in dem oberen Ansatzgefäßchen steht. Diese Wassersäule beträgt bei einer Bürette mit den in Abb. 10 (S. 104) angegebenen Dimensionen 10 *cm*, entsprechend einer Quecksilbersäule von 8 *mm*. Um die Messungen in den Lungebüretten bei demselben Druck vorzunehmen, muß das entsprechende Niveaugefäß jeweils so eingestellt werden, daß sein Quecksilberspiegel um diesen Betrag höher steht wie das Quecksilber in der Lungebürette.

Ausführung einer Bestimmung des Wasserstoffs, Methans, Äthans und Stickstoffs. Man füllt beide Büretten ganz mit Quecksilber, schließt den Hahn der linken Bürette, senkt das Quecksilber der rechten Bürette bis zum Teilstrich 100 *ccm*, treibt die Luft in die Atmosphäre und füllt die rechte Capillare mit Quecksilber. Dann bleibt in dem toten Raum des Apparates nur noch 0,1 *ccm* Luft.

Nun verbindet man die rechte Capillare der rechten Lungebürette mit der Buntebürette, saugt das nicht absorbierte Gas in die rechte Lungebürette und mißt dessen Menge. Durch mehrfaches Überleiten über das auf 300° erhitzte Kupferoxyd verbrennt man den Wasserstoff, mißt dann das Gas in beiden Büretten, wobei man das Gas aus dem Quarzröhrchen wie am Anfang der Bestimmung bis auf 0,1 *ccm* aussaugt, läßt in der rechten Bürette 3 *ccm* des Gases, schließt den Hahn an der linken Bürette, läßt das Niveau des Quecksilbers in der rechten Bürette bis zu 100 *ccm* herunter, schließt den Hahn und rechnet die in beiden Büretten angesammelten Gasmengen ab. Die eingetretene Kontraktion gibt den Wasserstoff an.

Man verbrennt nun den Rest bei 800°, bringt alles Gas in die linke Bürette, mißt das Volumen a und treibt es in die mit Kalilauge gefüllte Pipette. Man saugt dann durch Senken des Quecksilbers auf der linken Seite bis zum Teilstrich 30 *ccm* das Gas aus dem Kupferoxydröhrchen an und mißt sein Volumen b (in dem Quarzröhrchen bleiben etwa 0,04 *ccm*). Man treibt auch dieses Gas in die Pipette. Nach erfolgter Absorption des Kohlendioxyds durch Schütteln mit der Kalilauge bringt man den Gasrest c wieder in die linke Lungebürette und mißt ihn : Stickstoff. $a + b - c$ ist das Volumen des entstandenen Kohlendioxyds.

Bei der Verbrennung des Methans entsteht nach der Gleichung

$$\underset{1\text{ Vol.}}{CH_4} + 4\,CuO = \underset{1\text{ Vol.}}{CO_2} + 2\,H_2O + 4\,Cu$$

ein gleiches und bei der Verbrennung des Äthans nach der Gleichung

$$\underset{1\text{ Vol.}}{C_2H_6} + 7\,CuO = \underset{2\text{ Vol.}}{2\,CO_2} + 3\,H_2O + 7\,Cu$$

das doppelte Volumen Kohlendioxyd.

Bezeichnet man mit
A das Volumen des Gases vor der zweiten Verbrennung,
B das Volumen des Gases nach der zweiten Verbrennung,
c das Volumen des Stickstoffs nach Absorption des Kohlendioxyds,
x das Volumen des Methans,
y das Volumen des Äthans in dem zu verbrennenden Gas, so ergeben sich die Gleichungen

$$x + y + c = A$$
$$x + 2y + c = B$$

und daraus

$$y = B - A = ccm \text{ Äthan}$$
$$x = A - (c + y) = ccm \text{ Methan.}$$

Das Kupferoxyd in einem Röhrchen von 10 *mm* Durchmesser und 60 *mm* Länge des breiten Teils muß nach je drei Verbrennungen und bei der Analyse der Äthanfraktion (der Lindeschen Kühlanlage) nach jeder Bestimmung durch ½stündiges Erhitzen im Luftstrom bei 700—800° regeneriert werden.

Eine neue Methode für die potentiometrische Bestimmung der Mercurisalze.

Von

G. Spacu und I. G. Murgulescu.

[Eingegangen am 24. Oktober 1933.]

Die potentiometrische Bestimmung der Mercurisalze durch Fällungsreaktionen ist praktisch nach zwei Methoden auszuführen, welche auf folgenden Reaktionen beruhen:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\ J' = HgJ_2\ ^{1}).$$
$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\ SCN' = Hg(SCN)_2\ ^{2}).$$

Im ersten Fall versetzt man die zu titrierende Mercurisalzlösung mit einem Überschuß von Kaliumjodid, um die Reduktion der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen an der Quecksilberelektrode zu verhindern, und titriert den Kaliumjodidüberschuß mit einer bekannten Mercurisalzlösung (Sublimatlösung) zurück. Die Verwendung der zweiten Methode setzt eine gut ionisierende Mercuriverbindung voraus, wenn man einen guten Potentialsprung erhalten will. Sublimatlösungen lassen sich daher nach dieser Methode nicht titrieren.

Die von uns vorgeschlagene Methode bietet die Möglichkeit, das Quecksilber (2) sowohl in seinen löslichen Verbindungen, als auch in Quecksilberjodid potentiometrisch direkt durch eine Fällungsreaktion zu bestimmen.

Prinzip der Methode. Die Methode beruht auf der Bildung der schwerlöslichen Komplexverbindung $[HgJ_4]\,[Cu\ en_2]$[3]), gemäß der Gleichung:

$$[HgJ_4]'' + [Cu\ en_2]^{\cdot\cdot} = [HgJ_4]\,[Cu\ en_2].$$

Für eine sehr genaue gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers (2) hat sich die Reaktion als sehr geeignet erwiesen; eine auf dem oben erwähnten Prinzip beruhende gravimetrische Methode[4]) ist schon früher angegeben worden. Dieselbe Methode wurde dann mit Erfolg mikrochemisch verwertet[5]). Den potentiometrischen Versuchen haben wir Löslichkeitsbestimmungen vorangehen lassen.

Löslichkeitsbestimmungen sind durch Messungen an Ketten folgender Art ermittelt worden:

$$Hg\left(\begin{matrix}[HgJ_4]\,[Cu\ en_2] \\ KJ\text{-Lösg.}\end{matrix}\right. \text{— gesättigte } NH_4NO_3\text{-Lösung — } \left.\begin{matrix}HgCl \\ m\text{-KCl-Lösg.}\end{matrix}\right) Hg.$$

[1]) J. M. Kolthoff und E. J. A. H. Verzijl, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 1054 (1923).

[2]) Robert Müller und O. Benda, Ztschrft. f. anorg. Chem. **134**, 102 (1924); vergl. diese Ztschrft. **65**, 361 (1924/25).

[3]) en = Äthylendiamin $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

[4]) G. Spacu und G. Suciu, diese Ztschrft. **77**, 334 (1929).

[5]) G. Spacu und G. Suciu, diese Ztschrft. **78**, 244 (1929).

Die durch die Relation:

$$\frac{[HgJ_4]''}{[Hg^{\cdot\cdot}]\,[J']^4} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

definierte Komplexitätskonstante K ist von M. S. Sherrill[1]) zu 2.10^{-30} und die Mercuri-Ionen-Konzentration in der Kalomel-Normalelektrode zu $5{,}3.10^{-20}$ festgestellt worden. Wenn man den letzteren Wert berücksichtigt, so kann man aus der gemessenen Spannung der obigen Kette die Mercuri-Ionen-Konzentration der mit $[HgJ_4]\,[Cu\ en_2]$ gesättigten und bekannten Kaliumjodidlösung, nach der Formel:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{5{,}3.10^{-20}}{[Hg^{\cdot\cdot}]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

berechnen, welche für 15° C, wenn man den dekadischen Logarithmus einführt, in (3) übergeht:

$$E = 0{,}029 \log \frac{5{,}3.10^{-20}}{[Hg^{\cdot\cdot}]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Setzt man den für Mercuri-Ionen gefundenen Wert und die bekannte Kaliumjodid-Konzentration in die Formel (1) ein, so läßt sich, unter Berücksichtigung von K, die $[HgJ_4]''$-Konzentration berechnen. Die letztere ist aber gleich der Löslichkeit S, da der Anteil, der sich nach der Gleichung:

$$[HgJ_4]'' \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 4\,J'$$

zersetzt hat, wegen des Kaliumjodid-Überschusses sehr klein ist und vernachlässigt werden kann. Es kommt also darauf an, in der durch die Kombination von (1) und (3) erhaltenen Formel:

$$E = 0{,}029 \log \frac{5{,}3.10^{-20}\,K[J']^4}{S} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

nur bekannte (K, [J']) und experimentell bestimmte Werte (E) einzusetzen und S zu berechnen.

Die Tabelle I (S. 111) gibt die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse wieder. Um die richtige Konzentration der Jod-Ionen einzusetzen, wurde dem Dissoziationsgrad α des Kaliumjodids[2]) Rechnung getragen.

Als Mittelwert berechnet sich für S, bei 15° C, $1{,}34.10^{-4}$, woraus sich für das Löslichkeitsprodukt L der Wert $1{,}79.10^{-}$ ergibt. Auf analytischem Wege wurde für S, bei 17° C, $1{,}7.10^{-4}$ erhalten, in guter Übereinstimmung mit der aus den Ketten ermittelten Größe.

Wie aus den Löslichkeitsbestimmungen hervorgeht, ist die Verbindung $[HgJ_4]\,[Cu\ en_2]$ nicht sehr unlöslich. Wenn man sich denkt,

[1]) R. Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie, II, 2. Abt., S. 640 u. 648 (1905).

[2]) R. Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie, II, 1. Abt., S. 357 (1908).

Tabelle I.

KJ Konz. m	α	$[J']$	E Volt	$[Hg'']$	S
		Temperatur 15° C			
0,5	0,810	0,4050	0,384	$3{,}04 \cdot 10^{-33}$	$1{,}63 \cdot 10^{-4}$
0,1	0,869	0,0869	0,309	$1{,}17 \cdot 10^{-30}$	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$
0,02	0,924	0,01848	0,234	$4{,}53 \cdot 10^{-28}$	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$
		Temperatur 16,5° C			
0,1	0,869	0,0869	0,303	$1{,}88 \cdot 10^{-30}$	$2{,}14 \cdot 10^{-4}$
0,02	0,924	0,01848	0,228	$7{,}28 \cdot 10^{-28}$	$1{,}69 \cdot 10^{-4}$

daß das Ion $[HgJ_4]''$ sehr beständig ist, so ist ein großer Potentialsprung nicht zu erwarten, da große Konzentrationsunterschiede am Ende der Reaktion, wegen der beträchtlichen Löslichkeit des Niederschlags nicht eintreten können. Man kann trotzdem, wenn man die Potentiale bis auf 1 Millivolt genau abmißt, den Potentialumschlag gut finden und aus dem Gang der Potentiale den richtigen Wert für den Äquivalenzpunkt durch Interpolation genau ausrechnen.

Ausführung der Methode: Als Reagens ist eine 0,1 m-Lösung von $[Cu\,en_2](NO_3)_2 . 2\,H_2O$ oder $[Cu\,en_2]SO_4 . 2\,H_2O$ zu verwenden. Diese Kupfersalze erhält man leicht nach den von H. Grossmann und B. Schück[1]), bezw. von A. Werner und Spruck[2]) angegebenen Darstellungsmethoden.

Das zu analysierende Mercurisalz wird in Wasser aufgelöst und dann mit Kaliumjodid versetzt, bis das zuerst entstandene Mercurijodid sich wieder aufgelöst hat. Falls man Quecksilberjodid zu bestimmen hat, so versetzt man dasselbe mit Wasser und dann, wie oben angegeben, mit Krystallen von Kaliumjodid. In die das Komplex-Ion $[HgJ_4]''$ enthaltende Lösung taucht man einen mit Quecksilber überzogenen Platindraht als Indikatorelektrode hinein und mißt das Anfangspotential der Titrierelektrode. Die ersten Versuche haben gezeigt, daß die Potentiale sich während der Titration besonders schnell einstellen und die Titration scharf ist, wenn man von einem Anfangspotential von — 0,250 Volt bis 0,300 Volt gegen die Kalomel-Normalelektrode ausgeht. Deshalb setzt man der $[HgJ_4]''$-Lösung noch Kaliumjodid hinzu, bis die Elektrode diese Spannung erreicht hat, und titriert wie üblich.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **50**, 15 (1906); vergl. diese Ztschrft. **77**, 338 (1929).

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **21**, 233 (1899).

Der Gang der ersten Titration ist in der Titrationskurve (Abb. 12) veranschaulicht. Einige von den nach dieser Methode ausgeführten Titrationen sind in den Tabellen II—VIII wiedergegeben.

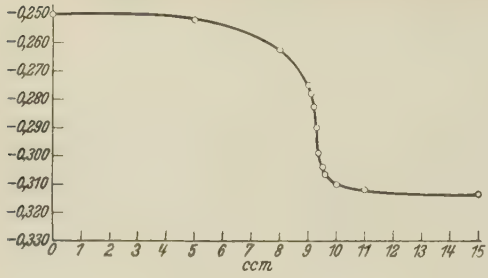


Abb. 12.

Es sei noch bemerkt, daß es nicht überflüssig ist, wenn man nach jedem Reagenszusatz 2 — 3 Minuten wartet, um festzustellen, ob nicht Potentialschwankungen auftreten.

Tabelle II.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 0,250		
5	— 0,252		
8	— 0,262		
9	— 0,275		
9,1	— 0,278	45	
9,2	— 0,2825	75	
9,3	— 0,290	90	Max.
9,4	— 0,299	50	
9,5	— 0,304		
9,6	— 0,3058		
10	— 0,310		
11	— 0,3124		
15	— 0,3135		

Gefunden: 9,327; berechnet: 9,327.

Tabelle III.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 0,250		
5	— 0,252		
8	— 0,2615		
9	— 0,2742		
9,1	— 0,277	50	
9,2	— 0,282	60	
9,3	— 0,288	80	Max.
9,4	— 0,296	17	
9,5	— 0,2977		
9,6	— 0,2987		

Gefunden: 9,324; berechnet: 9,327.

Tabelle IV.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 0,250		
5	— 0,252		
8	— 0,2602		
9	— 0,274		
9,1	— 0,279	60	
9,2	— 0,285	70	
9,3	— 0,292	94	Max.
9,4	— 0,3014	24	
9,5	- 0,3038		

Gefunden: 9,325; berechnet: 9,327.

Tabelle V.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 0,301		
5	— 0,303		
8	— 0,311		
9	— 0,322		
9,3	— 0,327		
9,5	— 0,335	50	
9,6	— 0,340	90	
9,7	— 0,349	120	Max.
9,8	— 0,361	110	
9,9	— 0,372	60	
10	— 0,378		

Gefunden: 9,775; berechnet: 9,762.

Tabelle VI.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 0,300		
7	— 0,303		
11	— 0,312		
12	— 0,319		
12,5	— 0,326		
12,7	— 0,329		
12,9	— 0,336	40	
13,1	— 0,344	70	Max.
13,2	— 0,351	45	
13,3	— 0,3555	30	
13,4	— 0,3585		

Gefunden: 13,15; berechnet: 13,13.

Tabelle VII.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 0,255		
7	— 0,255		
11	— 0,264		
12	— 0,272		
12,6	— 0,281		
12,8	— 0,287	50	
12,9	— 0,292	70	
13	— 0,299	100	Max.
13,1	— 0,309	90	
13,2	— 0,318	30	
13,3	— 0,321		

Gefunden: 13,075; berechnet: 13,13.

Tabelle VIII.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 0,250		
3	— 0,253		
5	— 0,262		
6	— 0,273		
6,2	— 0,278		
6,3	— 0,281	50	
6,4	— 0,286	60	
6,5	— 0,292	100	
6,6	— 0,302	100	Max.
6,7	— 0,312	50	
6,8	— 0,317		

Gefunden: 6,60; berechnet: 6,565.

Der entstandene violette Niederschlag ist krystallinisch und adsorptionsunfähig, weswegen starkes Rühren nicht nötig ist.

Die in den Tabellen II, III und IV angeführten Titrationen wurden mit einer von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt[1]) beschriebenen Kompensationsanordnung verfolgt, welche die Ablesung der Potentiale bis auf einige Zehntelmillivolt gestattete. Für die übrigen Titrationen wurden die Potentiale in der von Richards[2]) vorgeschlagenen

[1]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **19**, 249 (1899); Elektrotechn. Ztschrft. **20**, 643 (1899).

[2]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 4. Aufl., S. 464 (1925).

dekadischen Anordnung gemessen, wobei eine Genauigkeit bis auf ein Millivolt erreicht wurde.

Wie man aus diesen Ergebnissen ersieht, ist die Methode genau und leicht durchführbar. Der Sprung ist bei den angewendeten Reagensmengen mit 0,1 *ccm* hervorgerufen worden. Der Gang der Potentiale stimmt gut mit der Theorie überein, da der daraus berechnete Äquivalenzpunkt sehr richtig ist, wodurch sich die Fehler sehr verringern und den Wert 0,2% selten überschreiten.

Zusammenfassung.

Auf die Bildung der schwerlöslichen Verbindung $[HgJ_4]$ $[Cu\ en_2]$ ist eine potentiometrische Bestimmungsmethode des Quecksilbers (2) begründet, welche sich als genau erweist und den Vorteil besitzt, daß man Quecksilber (2) im Quecksilberjodid bestimmen kann. Die Löslichkeit dieser Verbindung wurde elektrometrisch bestimmt.

Cluj (Rumänien). Anorganisch- und analytisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

L. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. I. Koppel, Chemiker-Kalender 1934. I, II/III. Verlag von Julius Springer, Berlin 1934. Preis geb. RM. 20.—.

Der Chemiker-Kalender für 1934 ist in der gewohnten Anordnung erschienen. Das Taschenbuch ist durch einige früher im III. Band enthaltene Tabellen ergänzt worden. Weiter enthält es zum erstenmal einen Abschnitt über die Korrosion der Metalle. In den Bänden II und III finden sich zahlreiche Ergänzungen und Änderungen in den den Aufbau der Materie behandelnden Teilen, sowie eine Neubearbeitung des Abschnitts Sprengstoffe und Zündmittel. Die Übersicht über die chemische Industrie des Auslandes beschäftigt sich diesmal mit Japan.

Max Born, Moderne Physik. Sieben Vorträge über Materie und Strahlung. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. RM. 19.50.

Die große Bedeutung der Entwicklung der modernen Physik auch für den Elektroingenieur hat das Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin und den Elektrotechnischen Verein Berlin veranlaßt, M. Born zu einer größeren Vortragsreihe über Fragen über moderne Physik aufzufordern. Diese im Frühjahr 1932 gehaltenen Vorträge liegen jetzt in einer von Fritz Sauter verfaßten, von Born durchgesehenen Niederschrift vor. Born hat es verstanden, den wesentlichen

Inhalt der modernen Atom- und Molekulartheorie anschaulich und verhältnismäßig elementar darzustellen. Trotzdem wird das Durcharbeiten des Buches nicht unerhebliche Anforderungen an den Leser stellen; diese werden sich aber dadurch lohnen, daß er eine klare Einsicht in die Grundgedanken erhält, auf denen die heutigen Vorstellungen über den Aufbau der Materie beruhen.

Hermann Mark, Hans Thirring, Hans Hahn, Georg Nöbeling, Karl Menger, Krise und Neuaufbau in den exakten Wissenschaften. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933. Preis geh. RM. 3.60.

Ebenfalls den Grundfragen der modernen Physik gewidmet sind fünf in Wien gehaltene Vorträge der oben genannten Forscher. H. Mark gibt zunächst die experimentelle Grundlage durch eine Besprechung der Elektronenbeugung; die folgenden Vorträge behandeln dann die Folgerungen, die die Physik aus den neu beobachteten Tatsachen für ihr Begriffssystem gezogen hat, und beschäftigen sich mit den philosopischen und logischen Grundfragen, die dadurch neu aufgeworfen sind. Allen Rednern ist es bemerkenswert gut gelungen, ihre schwierige Aufgabe so zu lösen, daß die Lektüre der kleinen Schrift als ungewöhnlich anregend und belehrend bezeichnet werden darf.

Arthur Haas, Physik für Jedermann. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. RM. 6.80.

An einen wesentlich weiteren Kreis der an der modernen Physik Interessierten wendet sich A. Haas in seiner „Physik für Jedermann". Unter Fortlassung der Mechanik und Akustik werden die Kapitel Licht, Elektrizität, Wärme und Materie behandelt. Überall wird, z. T. gut unterstützt durch Beigabe ausgezeichneter Bilder, die praktische Bedeutung des Dargestellten für die Technik stark betont. Dank der großen Erfahrung, die der Verfasser bei der Bearbeitung seiner so viel benutzten Lehrbücher gesammelt hat, ist es ihm gelungen, auf engem Raum außerordentlich viel in fesselnder Form zu bringen.

Charles Dhéré, Nachweis der biologisch wichtigen Körper durch Fluorescenz und Fluorescenzspektren. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1933. E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lfg. 420. Preis geh. RM. 11.50.

Die Verwendung der auf Fluorescenz beruhenden Erscheinungen zu analytischen Zwecken geht schon verhältnismäßig weit zurück; schon im Jahre 1868 findet sich in einer Arbeit von F. Goppelsröder der Ausdruck Fluorescenzanalyse. Eine wirklich exakte Verwertung der Fluorescenz ist aber doch nur mit Hilfe der Spektralanalyse möglich; dementsprechend beruht die moderne Fluorescenzanalyse auf der genauen Ausmessung der charakteristischen Linien der Fluorescenzstrahlung. Dhéré gibt in dem vorliegenden Beitrag im Abderhaldenschen Handbuch zunächst eine eingehende Darstellung der apparativen Einrichtungen und der Arbeitsmethoden, weiter, unter der Überschrift Physikochemie

der Fluorescenzvorgänge, eine kurze Schilderung der Beeinflussung der Fluorescenz durch fremde Substanzen, Lösungsmittel, Verdünnungen usw. und schließlich im speziellen Teil eine Zusammenstellung der an den wichtigsten in Betracht kommenden Stoffen beobachteten Fluorescenzstrahlungen.

H. Neugebauer, Die Capillar-Luminescenzanalyse im pharmazeutischen Laboratorium. Verlag Dr. Willmar Schwabe, Leipzig 1933. Preis brosch. RM. 1.50.

In Ergänzung zu dem Buch von H. Platz über Capillaranalyse wird in vorliegendem Heft eine recht nützliche Zusammenstellung der Verwendungsmöglichkeiten der Capillar-Luminescenzanalyse für die Untersuchung pharmazeutischer Präparate gegeben. Mit Hilfe der von Neugebauer sorgfältig zusammengestellten Angaben wird es, falls der Versuchsansteller mit der notwendigen Kritik vorgeht, vielfach möglich sein, ohne großen Arbeitsaufwand festzustellen, welche Hauptbestandteile bestimmte pharmazeutische Präparate, wie z. B. homöopathische Urtinkturen, enthalten.

Pierre Daure, Introduction à l'Étude de l'Effet Raman, ses applications chimiques. Éditions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale, Paris 1933. Preis geb. Frcs. 18.—.

Während das Studium der Raman-Spektren zunächst in erster Linie zur Aufklärung von Fragen des Molekülbaues benutzt wurde, wird neuerdings auch versucht, Raman-Spektren zur Beantwortung rein analytischer Fragen heranzuziehen; vorliegende kleine Schrift gibt eine anschauliche Darstellung vom Zustandekommen des Raman-Effektes und bringt einige Beispiele für die Anwendung in der Analyse.

W. Kordatzki, Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe. Verlag von Rudolph Müller & Steinicke, München 1934. Preis geb. RM. 8.—.

Messungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen werden heute in der Technik täglich in vielen hundert Fällen vorgenommen, und zwar häufig von Personen, die keineswegs auch nur die notwendigsten Vorkenntnisse besitzen. Allen diesen will der Verfasser zu Hilfe kommen, indem er neben kurzer, aber recht verständlich geschriebener Darstellung der wissenschaftlichen Grundlagen praktische Anweisungen für die Messungen gibt, die jeden in Stand setzen werden, zu verstehen, worauf es bei den einzelnen Messungen ankommt und welche Fehlermöglichkeiten bestehen.

Niels Bjerrum, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie. Aus dem Dänischen übersetzt und herausgegeben von Ludwig Ebert. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. RM. 8.30.

Das vorliegende Buch ist aus Vorlesungen hervorgegangen, die Bjerrum an der landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen zur Einführung in die anorganische Chemie hält. Es bringt die einzelnen

zu behandelnden Tatsachen in elementarer Darstellung, ohne dabei mehr oder wesentlich anderes als ähnliche deutsche Bücher gleichen Umfangs zu enthalten. Seine Eigenart und sein auch vom Übersetzer besonders hervorgehobener Wert besteht in der Art der Darstellung der allgemeinen Grundlagen und in dem Umstand, daß sein Verfasser sich wie wenige immer wieder mit den physikochemischen Grundfragen beschäftigt hat. Dadurch ist es ihm gelungen, mit größter Exaktheit eine besondere Klarheit und Einfachheit der Darstellung zu verbinden, die dem Buch sicher auch in Deutschland viele Benutzer gewinnen wird.

Walter Bader, Die Technik der chemischen Operationen. Verlag von B. Wepf & Cie., Basel 1934. Preis geb. RM. 16.—.

Der Zweck des vorliegenden Buches ist die Einführung des von der Hochschule kommenden Chemikers in die Probleme der Technik. Es werden dementsprechend die einzelnen Operationen wie Lösen, Mischen, Messen von Flüssigkeiten, Behandeln von Gasen, Kühlen, Schmelzen, Abdampfen, Trocknen, Destillieren usw. beschrieben; dabei wird der Hauptwert auf ein Hervorheben des Zwecks der betreffenden Operation und eine Darstellung der theoretischen Grundlagen, auf denen sie beruht, gelegt. Der großen praktischen Erfahrung des Verfassers ist es gelungen, ein sicher nützliches Buch von besonderer Eigenart zu schaffen.

W. Wunsch und H. Seebaum, Analytische Methoden für die Untersuchung von Kokereigas. Herausgegeben von der Ruhrgas Aktiengesellschaft, 2. Aufl., Vulkan-Verlag, Dr. W. Classen, Essen 1933. Preis geb. RM. 8.80.

In diesem kleinen Heft werden die im Laboratorium der Ruhrgas Aktiengesellschaft erprobten und in der Zusammenarbeit mit den in Betracht kommenden Werken verbesserten Methoden zur Gasuntersuchung zusammengestellt. Die Mehrzahl der Methoden findet sich auch sonst in der Literatur. Die klare, knappe und auf das Wesentliche beschränkte Darstellung, wird die Zusammenstellung aber allen mit der Ausführung von Gasanalysen häufiger beschäftigten Fachgenossen wertvoll machen.

F. Späte und R. Schmidt, Vorschläge für die wünschenswerten Haltbarkeitsanforderungen an die einzelnen Glassorten. Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Fachausschußbericht Nr. 26. Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, Frankfurt a. M. 17. Preis RM. 2.50.

Der genannte Bericht bringt eine kurze Zusammenstellung der Anforderungen an die Haltbarkeit verschiedener Gläser und der zweckmäßigsten, im Einzelfall in Betracht kommenden Prüfungsverfahren. Beigegeben ist eine verhältnismäßig ausführliche Literaturzusammenstellung. Die Prüfverfahren selbst sind nicht eingehender beschrieben.

Herbert Alber, Mikrokemi. Verlag von P. A. Norstedt & Söners, Stockholm 1933.

Im vorliegenden Heft handelt es sich um Vorträge, die Alber, einer der Mitarbeiter Emichs, im September 1932 in Stockholm gehalten

hat. Es wird ein kurzer Überblick über die Grundlagen der Mikroanalyse gegeben, und es werden dann die wichtigsten Verfahren zu qualitativen und quantitativen Bestimmungen behandelt. Im Schlußvortrag werden insbesondere die Tüpfel-Methode und die Schlieren-Methode eingehend besprochen.

R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Oltmanns und K. Schaum, Handwörterbuch der Naturwissenschaften. 2. Aufl., Verlag von Gustav Fischer, Jena 1933. Preis Bd. IV geb. RM. 67.—; Bd. VIII geb. RM. 67.—.

Das an dieser Stelle wiederholt warm empfohlene Handwörterbuch der Naturwissenschaften wird von allen Beteiligten energisch gefördert. Der nunmehr vorliegende VIII. Band umfaßt die Abschnitte Polarlicht bis Sekretion, während der kurze Zeit später ausgegebene Band IV die Abschnitte Fische bis Gesteinskunde behandelt. Wiederum wird eine Fülle von Stoff in durchweg sachkundiger Bearbeitung dem Leser erschlossen. Von einem Hinweis auf alle wichtigen Einzelartikel muß aus Raummangel leider abgesehen werden, ausdrücklich erwähnt seien aber die Abschnitte über Radioaktivität, die Sauerstoffgruppe und Säuren. L. Fresenius.

Maßanalyse. Die Sicherheit acidimetrischer Titrationen läßt sich nach einem Vorschlag von P. Bruère[1]) auf dem folgenden Weg wesentlich vergrößern.

Zur Anwendung gelangt nicht, wie bisher allgemein üblich, ein Indikator, sondern ein Gemisch von zwei verschiedenen Indikatoren, von denen der eine den wahren Umschlagspunkt anzeigt, während der zweite bereits kurz vorher umschlägt und somit auf die Nähe des Umschlages aufmerksam macht. Für die Titration von Natriumbicarbonat mit Phenolphthalein hat sich Phenolrot als Vorindikator als geeignet erwiesen.

Ebenso haben sich die Phenolsulfophthaleine als Vorindikatoren bewährt, deren Umschlagspunkt zu ihrer gefärbten chinoiden Form nahe bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 7 liegt.

Zur acidimetrischen Titration von gefärbten Lösungen, wie von Weinen, hat R. Gille[2]) deren Tüpfelung auf einer weißen Porzellanplatte empfohlen. Als Indikator wird eine Phenolsulfophthaleinlösung vorgeschlagen, deren Herstellung durch Auflösen von 0,02 *g* des Farbstoffes und 1,1 *ccm* 0,05 n-Natronlauge in destilliertem Wasser zu 1 *l* erfolgt.

Man erhält so gut erkennbare, scharfe Umschlagspunkte im Neutralisationspunkt bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 7.

Die Acidität von 0—100%igen wäßrigen Schwefelsäurelösungen und 0—70%igen wäßrigen Perchlorsäurelösungen haben L. P. Hammett und A. J. Deyrup[3]) gemessen. Wir begnügen uns mit dem Hinweis.

---

[1]) Ann. falsific. **25**, 325 (1932). — [2]) Ann. falsific. **25**, 146 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2721 (1932).

Bei Untersuchungen über die Anwendbarkeit bromacidimetrischer Verfahren hat L. Rosenthaler[1]) folgende Methoden entwickelt:

Hydrochinon wird durch Brom zu Chinon oxydiert:

$$C_6H_4(OH)_2 + Br_2 = C_6H_4O_2 + 2\,HBr.$$

1 *ccm* 0,1 n-Lauge entspricht somit 5,5025 *mg* Hydrochinon. Zur Hydrochinonbestimmung wird ein abgemessenes Volumen wäßriger Hydrochinonlösung mit überschüssigem Bromwasser versetzt, der Bromüberschuß durch Einleiten eines Luftstromes entfernt und die Flüssigkeit mit 0,1 n-Lauge gegen Methylrot titriert.

Zur Bestimmung von Thiosulfaten wird die Lösung mit soviel Bromwasser versetzt, daß die entstehende Trübung wieder in Lösung geht, und daraufhin so weiter verfahren wie bei Hydrochinon. Gemäß der Reaktionsgleichung

$$Na_2S_2O_3 + 8\,Br + 5\,H_2O = 2\,NaHSO_4 + 8\,HBr$$

entsprechen 1 *ccm* 0,1 n-Lauge 2,4822 *mg* $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$.

Ammoniumrhodanid reagiert mit Brom nach der Reaktionsgleichung $NH_4CNS + 8\,Br + 4\,H_2O = NH_4HSO_4 + 7\,HBr + BrCN$ so daß 1 *ccm* 0,1 n-Lauge 0,9515 *mg* NH_4CNS entspricht und Rhodanidlösungen alkalimetrisch eingestellt werden können.

Zur Bestimmung von Blausäure läßt man die entsprechende Lösung in überschüssiges Bromwasser einlaufen, schüttelt und läßt 10 Minuten lang stehen, worauf die Umsetzung quantitativ nach der Reaktionsgleichung

$$HCN + Br_2 = HBr + BrCN$$

vonstatten gegangen ist. Die weitere Methodik ergibt sich aus den oben beschriebenen Fällen. Das Verfahren läßt sich jedoch nur dann anwenden, wenn außer Blausäure keine weiteren Stoffe anwesend sind, die gleichfalls mit Brom unter Bildung von Bromwasserstoff reagieren.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen über acidimetrische Urtitersubstanzen haben G. Calcagni und M. Sturnajolo[2]) folgende Substanzen außer Soda als brauchbar festgestellt:

Kaliumcarbonat, Lithiumcarbonat, durch Fällung erhaltenes Calciumcarbonat und Bariumcarbonat, Natrium-, Kalium-, Calcium- und Strontiumoxalat, durch Glühen von Magnesiumnitrat, bezw. Calciumcarbonat hergestelltes Magnesium- und Calciumoxyd, ferner metallisches Natrium, Kalium und Magnesium. Von den Alkalimetallen werden frisch abgeschnittene Stücke in ein Gemisch von Petroleum und Amylalkohol (3—6:1) gebracht, mehrmals mit Petroleum gewaschen, rasch mit Filtrierpapier abgetupft und in einem Tiegel gewogen. Magnesium wird als Band nach Polieren mit Schmiergelpapier und Abwischen mit Filtrierpapier verwendet.

---

[1]) Pharm. Acta Helvetiae **7**, 45 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3473 (1932). — [2]) Annali Chim. Appl. **22**, 16 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2207 (1932).

Bei der Einstellung einer 0,1 n-Schwefelsäurelösung nach den drei in der U. S. Pharmacopoeia angegebenen Methoden erhielt J. L. Mayer[1]) folgende Faktoren:

mit Kaliumbitartrat	0,998760
mit wasserfreiem Natriumcarbonat	1,00135
durch Fällung als Bariumsulfat	1,00175

Die theoretische Möglichkeit zur Konstruktion von Neutralisationskurven hat B. Englund[2]) erörtert. Es kann auf das Original verwiesen werden.

Die Ursachen der Unsicherheit der Endpunktsbestimmung bei acidimetrischen und alkalimetrischen Titrationen hat P. S. Roller[3]) untersucht. Mittels graphischer Darstellungen und mathematischer Rechnungen wird gezeigt, daß die Ursache der Unstimmigkeit bei asymmetrischen Titrationen auf der Wirkung der Ionisationskonstanten beruht. Diese Fehlerquelle kann durch möglichst hohe Verdünnung der Lösung weitgehend ausgeglichen werden.

Eine Erörterung über die Grundlagen der titrimetrischen Bestimmung von Säuren und Basen in beliebigen Lösungsmitteln unter Zugrundelegung der Theorie von J. N. Bronsted[4]) hat K. Linderstrøm-Lang[5]) veröffentlicht. Es kann auf das Original verwiesen werden.

Den Einfluß von Mangansalzen auf acidimetrische Titrationen bei Gegenwart von Methylorange haben A. Perret und A. M. Krawczynski[6]) studiert. Während die Salze anderer Metalle diese Titration nicht stören, ergab sich, daß bei Anwesenheit von Mangan lange vor Erreichung des Endpunktes der Indikator entfärbt wurde. Es handelt sich hier um einen Oxydationsvorgang, bei dem das Mangan als katalytischer Sauerstoffüberträger wirkt. Durch die Anwesenheit reduzierender Stoffe kann diese Oxydation verhindert werden. So läßt sich bei Zusatz selbst geringer Mengen von Hydrochinon auch bei Gegenwart von Mangan die Titration in normaler Weise durchführen.

Der Fehler bei der Titration neutraler Sulfatlösungen mit Bariumchlorid bis zur Rotfärbung des als Indikator zugesetzten Methylrots beträgt nach Untersuchungen von G. Batchelder und V. W. Meloche[7]) etwa 3%, so daß ihrer Anwendung als quantitative Methode erhebliche Bedenken entgegenstehen.

Mittels potentiometrischer Messungen konnte gezeigt werden, daß der Farbenumschlag auf folgenden Sekundärreaktionen beruht. Das primär ausfallende Bariumsulfat absorbiert SO_4-Ionen unter Bildung des Komplexes $(BaSO_4)_nSO_4''$, während in Gegenwart von überschüssigem

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **20**, 651 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 94 (1932). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **158**, 359 (1926). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 3485 (1932). — [4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 718 (1923). — [5]) Dansk. Tidsskr. Farmaci **2**, 201 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, II, 2268 (1928). — [6]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 1014 (1932). — [7]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 1319 (1932).

Bariumchlorid ein Komplex der Zusammensetzung $(BaSO_4)_nBa^{\cdot\cdot}$ entsteht, das OH-Ionen aus der Lösung absorbiert, worauf die Lösung einen sauren Charakter erhält. Das zugesetzte Methylrot wirkt demnach nicht als Adsorptionsindikator, sondern zeigt eine Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung infolge sekundär verlaufender Nebenreaktionen an.

Auf die volumetrische Bestimmung von Sulfaten mit Benzidinlösung ist kürzlich S. Snyder[1]) eingegangen. Erwähnenswert ist nur, daß zur Entfernung der störenden Phosphate aus der Lösung diese zuvor durch Zugabe von Ammoniumchlorid und Magnesiumcarbonat ausgefällt werden.

Über die maßanalytische Bestimmung der Alkalisulfate haben J. Fialkow und M. Stschigol[2]) berichtet.

Für die maßanalytische Bestimmung von Natrium- oder Kaliumsulfat in Gegenwart von Alkalicarbonaten, -boraten, -sulfiten oder -sulfiden löst man 0,1—0,15 *g* des festen Sulfats in 10 *ccm* kohlensäurefreiem Wasser auf, erhitzt die Lösung zum Sieden und gibt nunmehr 20—25 *ccm* 0,1 n-Bariumchloridlösung (A) zu. Nach 5 Minuten langem Sieden verschließt man den Kolben, läßt die Lösung auf 30—35° C abkühlen und gibt 25 *ccm* (B) eines Gemisches gleicher Volumina 0,1 n-Natriumcarbonatlösung und 0,1 n-Natronlauge zu. Nach weiterem Stehen wird die Lösung filtriert und das Filter mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser gegen Phenolphthalein neutral ist. Das Filtrat einschließlich des Waschwassers wird darauf mit 0,1 n-Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert (Verbrauch C *ccm*). Die Zahl der zur Fällung der Sulfat-Ionen verbrauchten *ccm* 0,1 n-Bariumchloridlösung erhält man zu A — (B—C).

In Gegenwart freier Säuren oder saurer Salze muß man die Lösung zuvor mit Kalilauge gegen Methylorange neutralisieren. Bei Anwesenheit von Carbonaten, Sulfiten usw. säuert man die Lösung zweckmäßig mit Salzsäure an, treibt die flüchtigen Säuren durch Erhitzen aus, neutralisiert und verfährt darauf wie oben angegeben.

Unter Verwendung analysenreiner Reagenzien wurden bei Kontrollbestimmungen im Durchschnitt von 14 Analysen 99,84% (99,56—100,02%) der Einwage erhalten.

Den völligen Mediumeffekt der Lösung eines Elektrolyten in Gegenwart neutraler dissoziierbarer Verbindungen hat B. B. Owen[3]) als den Logarithmus des Verhältnisses des Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyten in Gegenwart neutraler Verbindungen zu dem Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyten in reinem Wasser definiert. Den primären Mediumeffekt stellt dagegen der Grenzwert bei unendlicher Verdünnung des Elektrolyten dar, während der sekundäre Mediumeffekt die Differenz dieser beiden Werte angibt. Diese Effekte lassen sich

[1]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 6, 8 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2354 (1932). — [2]) Pharm. Zentralhalle **73**, 563 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 1758 (1932).

auf thermodynamischem Wege aus der EMK errechnen, wofür in der Originalarbeit die entsprechenden Formeln abgeleitet werden. Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Entgegen der Mitteilung von L. Wolf[1]) konnten A. Thiel und G. Coch[2]) zeigen, daß der von diesem scheinbar beobachtete Wasserstoff-Fehler der Indikatoren nicht besteht und damit eine Unterscheidung zwischen einem „wahren" und „scheinbaren" Salzfehler unberechtigt ist. Die zuweilen z. B. in schwach gepufferten Lösungen beim Einleiten von Wasserstoff auftretende Stufenverschiebung nach dem sauren Gebiet zu beruht auf der Lösung geringer Mengen Kohlensäure.

Die Beweisführung erfolgte durch Versuche mit den Indikatoren Thymolblau, Bromthymolblau und o-Kresolrot.

Die Arbeiten von L. Wolf[3]) über das Wesen und die Bedeutung des „Wasserstoffeffektes", d. h. des Umstandes, daß neutralsalzhaltige, schwach gepufferte Lösungen in Berührung mit einer Platin-Wasserstoffelektrode eine Ansäuerung erfahren, haben A. Thiel und G. Coch[4]) in einer weiteren Veröffentlichung kritisch besprochen. Da die Ursache dieses Phänomens Fremd-Ionen sind, halten sie es für besser, diese Erscheinung als „Fremd-Ioneneffekt" zu bezeichnen, zumal Wasserstoff an dem Vorgang völlig unbeteiligt ist.

Kritische Untersuchungen über die Genauigkeit der Bestimmung von Sauerstoff mit Hilfe der Jodtitration unter Anwendung von Methylenblau als Indikator hat G. Marsh[5]) veröffentlicht. Eine Fehlermöglichkeit bei dieser Methode beruht darauf, daß das primär gebildete Manganohydroxyd den Farbstoff sofort reduziert, während die Oxydation der Leukoverbindeng durch Mangansuperoxyd langsamer erfolgt. Es wird jedoch gezeigt, daß stets richtige Werte erhalten werden, wenn der Farbstoff als 0,00005 m-Lösung Anwendung findet. Durch Belichtung wird die Genauigkeit der Methode nicht beeinträchtigt.

Zur Bestimmung von Kaliumpermanganat und Jod in der volumetrischen Analyse haben T. Karantassis und L. Capatos[6]) die Verwendung von Kalium-diaquotetrachloro-stannoat, $K_2[Sn\,Cl_4 \cdot 2\,H_2O]$, vorgeschlagen.

Zu dessen Darstellung werden 14,9 *g* Zinnchlorür in stark verdünnter Salzsäure gelöst, dazu wird eine Lösung von 15,5 *g* Kaliumchlorid zugefügt. Nach kurzem Erhitzen auf einem Wasserbad krystallisiert beim Erkalten das krystallwasserhaltige Komplexsalz aus. Dieses wird abfiltriert und aus warmer verdünnter Salzsäure umkrystallisiert.

Das farblose Salz ist nicht hygroskopisch und in Wasser ziemlich gut löslich. Um eine Luftoxydation der Lösung zu verhindern, wird derselben etwas Natriumcarbonat zugegeben.

---

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **36**, 803 (1930). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **200**, 419 (1931). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **36**, 804 (1930); **38**, 622 (1932). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 397 (1932). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **95**, 25 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2354 (1932). — [6]) Compt. rend. **194**, 1938 (1932).

Die Endpunktsverschiebung bei der Titration von Borsäure- und Mannit-Borsäurelösungen, hinsichtlich deren J. M. A. van Liempt[1]) aus seinen Versuchen geschlossen hatte, daß durch eine geringe Mannitmenge der theoretische Laugeverbrauch erzielt werde und daß eine größere Mannitmenge ohne Einfluß sei, haben Fr. L. Hahn, R. Klockmann und R. Schulz[2]) nachgeprüft. Gegenüber der Theorie sinkt der Mehrverbrauch an Lauge bei der Titration von Borsäure in kohlensäurefreier und kohlensäurehaltiger Lösung im ersteren Fall bei einem molaren Verhältnis Mannit : Bor wie 3:1 auf 0,008%, in kohlensäurehaltigen Lösungen könnte der gewünschte Effekt dagegen erst bei einem Verhältnis 10:1 erreicht werden, das sich jedoch infolge der geringen Löslichkeit des Mannits nicht erzielen läßt.

Messungen über das Verhalten von Farbindikatoren in wasserfreier Ameisensäure haben L. P. Hammett und A. J. Deyrup[3]) durchgeführt. In diesem Lösungsmittel stellt Schwefelsäure eine starke einbasische Säure, Benzolsulfonsäure eine nicht ganz so starke Säure dar, während Natriumformiat und Anilin sich als starke Basen erweisen. Die Arbeit bietet kein analytisches Interesse.

Der Indikatorexponent von reinem Poirriersblau wurde von J. M. Olsen und F. Reimers[4]) auf photometrischem, colorimetrischem und elektrometrischem Weg in Alkohol-Wasserlösungen bestimmt. Bei einem Vergleich handelsüblicher Präparate zeigte es sich, daß diese stets verunreinigt sind, wobei Zusammenhänge zwischen Farbstärke und Glührest, Wasser-, Schwefel- und Stickstoffgehalt nicht festgestellt werden konnten.

Die Verwendung von Thymolphthalein für die titrimetrische Bestimmung von Kohlensäure hat C. J. Schollenberger[5]) vorgeschlagen. Wenn man Kohlendioxyd in Bariumhydroxyd auffängt und den Überschuß des letzteren mit Säure zurücktitriert, so läßt sich der Endpunkt mit Phenolphthalein nicht scharf erfassen, weil das Bariumcarbonat nicht ganz unlöslich ist und mit Phenolphthalein eine Rötung bewirkt. Verwendet man dagegen Thymolphthalein, so erhält man einen viel schärferen Endpunkt.

Über die Eignung der Indikatoren zur Bestimmung verschiedener Stoffe hat R. T. Thomson[6]), über dessen ausführliche Arbeiten auf diesem Gebiet vor Jahren berichtet wurde[7]), neuerlich eingehende Versuche angestellt. Er weist darauf hin, daß man nicht einfach aus dem p_H-Wert des Umschlagspunktes auf die Eignung für einen bestimmten Zweck definitive Schlüsse ziehen könne, sondern diese durch praktische Versuche in jedem Fall feststellen müsse. Nach seinen Untersuchungen sind die geeignetsten Indikatoren für die Titration von Ammoniak in Abwesenheit von Kohlensäure: Methylorange oder

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **111**, 151 (1920). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 213 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 4239 (1932). — [4]) Dansk. Tidskr. Farmaci **6**, 161 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2688 (1932). — [5]) Ind. Eng. Chem. **20**, 1101 (1928). — [6]) Analyst **53**, 315 (1928). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **24**, 233 (1885) und **27**, 47* (1888).

Methylrot, für Natriumphosphat: Phenolphthalein, für Methylamin: Methylorange, für Pyridin: Kongorot, für geringe Mengen Borsäure: Sofnol I, für größere Konzentrationen: Methylorange.

In einer theoretischen Studie hat S. Saito[1]) den Reaktionsmechanismus von Fällungstitrationen besprochen. Es handelt sich dabei um die Beeinflussung, die die Titration eines Stoffs mit einem zweiten Stoff durch die gleichzeitige Anwesenheit eines dritten Stoffs erfährt. Es sei auf das Original verwiesen.

Nach einer Notiz von J. Trtilek[2]) können Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon als sehr empfindliche Indikatoren bei der mercurimetrischen Chloridtitration verwendet werden. Wesentlich hierbei ist, daß Schwermetall-Ionen, wie Kupfer-, Blei-, Mangan- und Cadmiumsalze, auf die erhaltenen Ergebnisse ohne Einfluß sind.

Für die Verwendung von Indikatoren der Acidimetrie in der Argentometrie hat F. J. Garrick[3]) folgendes mitgeteilt: Methylrot und Methylorange zeigen in neutraler Lösung im Endpunkt der Titration von Halogeniden mit Silbernitrat einen deutlich sichtbaren Umschlag von Gelb nach Rosa, Bromphenolblau ergibt bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von $p_H = 4—5$ (Zwischenfarbe von Bromphenolblau ohne bläulichen Farbton, jedoch auch noch kein reines Gelb) einen deutlichen Farbumschlag nach Schwachblau. Bei einer umgekehrten Titration, d. h. der Zugabe von Halogenid- zur Silberlösung, ist der Umschlag nur undeutlich erkennbar.

In Fortsetzung einer früheren Arbeit über die Verwendbarkeit von Adsorptionsindikatoren in der Argentometrie[4]) hat A. J. Berry[5]) nunmehr über die Titration von Chloropentamminkobaltichlorid und Chromtrichlorid, sowie des Mercuri- und Thallichlorids mit Silbernitrat unter Verwendung von Phenosafranin oder Pyrazolon-Gelb als Indikator berichtet.

a) Chloropentamminkobaltichlorid. Für die Bestimmung der freien Chlor-Ionen wird die Lösung nach Zugabe von Phenosafranin direkt mit einer 0,1 n-Silbernitratlösung titriert, für die Bestimmung des gesamten Chlorgehaltes reduziert man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung zunächst mit 2,5%igem Zinkamalgam und titriert darauf nach der Spaltung der Komplex-Ionen den gesamten Chlorgehalt mit Silbernitrat (Indikator: Tartrazin).

b) Chromichlorid. Die Titration von Chromichlorid mit Silbernitrat läßt sich nicht durchführen, da bei dessen dunkelgrüner Modifikation nur ein Drittel, und bei der hellgrünen nur zwei Drittel des Chlorgehaltes in wäßriger Lösung in Form von Ionen in der Lösung

[1]) Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **19**, 43 (1932). — [2]) Chem. Obzor 8, 3 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2143 (1933). — [3]) Proc. Leeds philos. lit. Soc. **2**, 301 (1932); durch. Chem. Zentrbl. **104**, I, 1324 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 357 (1933). — [5]) Analyst **57**, 511 (1932).

enthalten sind. In Gegenwart starker Säuren wird fernerhin ein Übergang der grün gefärbten Modifikation in die violette verhindert.

Wasserfreies Chromichlorid geht nur in Gegenwart von Chromochlorid in Lösung; zweckmäßig schüttelt man daher das Chromichlorid mit etwas Zinkamalgam in verdünnter Essigsäure und läßt die Lösung zwecks Oxydation des gebildeten Chromochlorids einige Zeit an der Luft stehen. Eine titrimetrische Bestimmung des Gehaltes der Lösung an Chlor-Ionen mit Silbernitrat ist nicht möglich.

Eine Titration des Chlor-Ions in Mercurichlorid- und Thallichloridlösungen mit Silbernitrat unter Verwendung von Absorptionsindikatoren ist nicht möglich.

Für Halogenbestimmungen haben L. Belladen und G. Piazza[1]) die Verwendung von Orsella Brillantrot C (Casella) und von Chromotrop F 4 C (Höchst) vorgeschlagen. Unter Zuhilfenahme dieser Indikatoren lassen sich die Halogenide mit Silbernitratlösungen bis zu Verdünnungen von 0,01 n mit theoretischer Genauigkeit, bis herab zu 0,003 n-Lösungen mit einem Fehler von nur 0,2% titrieren.

Im einzelnen ergibt Orsella Brillantrot bei Chlor-Ionen im Äquivalenzpunkt die Bildung eines blaugrünen Niederschlags unter Entfärbung der roten Lösung, bei Brom-Ionen ist der Niederschlag graugrün gefärbt und bei Jod-Ionen erfolgt ein Farbumschlag von Violettrosa nach Graugrün. Unter Anwendung von Chromotrop als Indikator erhält man bei Brom-Ionen einen Umschlag von Rosa nach Violett und Bildung eines grauen Niederschlags, bei Jod-Ionen einen Umschlag von Rosa nach Grünlich und in Gegenwart von Magnesiumsulfat eine Umfärbung des Niederschlags von Gelb nach Grün. Ferner lassen sich mehrere Halogene nebeneinander titrieren; die erhaltenen Ergebnisse sind bei einem Verhältnis $KCl:KJ \leqq 1$ theoretisch, bei $KCl:KJ = 3$ beträgt der Fehler weniger als 0,3%.

Die umgekehrte Titration von Silbernitrat mit Kaliumbromidlösung in Gegenwart von Orsella Brillantrot C ist sowohl in neutraler wie in schwach salpetersaurer (bis 0,3 n)-Lösung möglich, wobei im Äquivalenzpunkt ein Umschlag von Hellgrün nach Rosa erhalten wird.

Für die Titration von Ferrocyanidlösungen mittels Chromats unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren haben F. Sierra und F. Burriel[2]) folgende Methodik vorgeschlagen.

Man versetzt 50 *ccm* der etwa 1%igen Kaliumferrocyanidlösung mit 25 *ccm* 2 n-Salzsäure und 1 *ccm* einer 0,4%igen essigsauren Benzidinacetatlösung als Indikator. Nach Verdünnen der Lösung auf 100—150 *ccm* gibt man unter starkem Rühren tropfenweise 0,1 n-Kaliumbichromatlösung zu.

Im Äquivalenzpunkt schlägt die grünlichgelbe Färbung der Lösung nach Dunkelbraun um unter gleichzeitiger Bildung eines lilafarbenen Niederschlags.

---

[1]) Annali Chim. Appl. **22**, 631 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 817 (1933). — [2]) Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **30**, 441 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3275 (1932).

Der Faktor der Bichromatlösung ist durch Einstellung mit bekannten Mengen reinsten Kaliumferrocyanids zu ermitteln, da die Reaktion nicht genau nach der Gleichung

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,K_4Fe(CN)_6 + 14\,HCl = 6\,K_3Fe(CN)_6 + 8\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O$$

verläuft.

Nach dem gleichen Verfahren können Kationen, die unlösliche Ferrocyanide bilden, durch Titration des $Fe(CN)_6''''$-Überschusses in der Lösung bestimmt werden.

Die Möglichkeit einer Titration von Thiosulfatlösung mit Cupri-Ionen unter Verwendung von Benzidinacetat als Adsorptionsindikator hat F. Sierra[1]) untersucht. Bei Verwendung von Kupfersulfat- oder besser Kupfernitratlösung mit einem Kupfergehalt von 0,7895—7,895 *g/l* Lösung erhält man gemäß der Reaktion

$$Cu(NO_3)_2 + 2\,\text{Benzidin-}CH_3COOH + 2\,KJ = (\text{Cu-Benzidin}_2)\,J_2 + 2\,KNO_3 + 2\,CH_3COOH$$

im Äquivalenzpunkt einen Farbumschlag von Grünlichgelb nach Blaugrün.

Die Reaktion geht so vor sich, daß, solange Thiosulfat im Überschuß vorhanden ist, die durch Cuprisalz freigemachte Jodmenge sich mit Thiosulfat umsetzt. Ist alles Thiosulfat verbraucht, dann tritt die Reaktion nach obiger Gleichung und damit der Farbumschlag ein.

Bei der Titration mit Kupfernitratlösung gibt man auf 20 *ccm* 0,2 n-Natriumthiosulfatlösung 10—15 *ccm* 0,2 n-Kaliumjodidlösung und 3 *ccm* 4%ige Benzidinacetatlösung zu, bei geringeren Konzentrationen, auf Natriumthiosulfat berechnet, die dreifache Menge 0,2 n-Kaliumjodidlösung und nur 1 *ccm* Indikatorlösung.

Bei der Titration mit Kupfersulfatlösung mit einem Kupfergehalt von 5,85 *g/l* oder weniger sollen auf 20 *ccm* 0,2 n-Natriumthiosulfatlösung 10—20 *ccm* 0,2 n-Kaliumjodidlösung und 10 Tropfen bis 1 *ccm* Indikatorlösung, bei niedrigeren Kupferkonzentrationen und gleichem Volumen Natriumthiosulfatlösung 2—3 *ccm* Indikatorlösung, jedoch bei einer Flüssigkeitstemperatur von 30°, Verwendung finden.

Benzidinacetat hat sich fernerhin bei der jodometrischen Titration von Natriumthiosulfat in seiner Indikatorwirkung als empfindlicher erwiesen als Stärke.

Die Ursache des verschiedenartigen Farbumschlags bei Anwendung von Diphenylamin als Indikator bei der Titration von Eisen[2]) haben H. Wycis und G. W. Bennett[3]) aufzuklären versucht. An Stelle des scharfen Farbumschlags von Blaßgrün nach Tiefblau findet zuweilen ohne deutlichen Umschlagpunkt ein allmählicher Übergang in Schieferblau statt. Von Bedeutung für die Art des Farb-

[1]) Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **30**, 359 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1205 (1932). [2]) Vergl. diese Ztschrft. **77**, 112 Abs. 3 (1929). — [3]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 5, 10 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3748 (1932).

umschlags ist die Temperatur der Lösung, die 35° nicht überschreiten soll, und die Geschwindigkeit der Zugabe der Sublimatlösung, die man möglichst schnell auf einmal der kalten, mit Zinnchlorür reduzierten Eisenlösung zugeben soll.

Über den Einfluß der Nitrite, Rhodanide und einiger organischer Stoffe auf die Jod-Stärkereaktion hat Z. Ernst[1]) kürzlich eingehend berichtet. Den Ausgangspunkt der nachstehend mitgeteilten Forschungsergebnisse hatte die Erscheinung gebildet, daß im Speichel mittels der Säure-Nitrit-Stärkereaktion bereits 0,001% Jodid nachweisbar ist, während der Nachweis der gleichen Jodidmenge in wäßriger Lösung nach der gleichen Reaktion nicht gelingt. Das Gemisch einer in gewisser Konzentration zusammengegebenen Kaliumjodid-Natriumnitrit-Schwefelsäure-Stärkelösung bleibt demnach farblos, wird durch Zugabe von Speichel jedoch sofort blau.

Bei einer Feststellung der Wirkung der verschiedenen Inhaltsstoffe des Speichels auf die Jod-Stärkereaktion ergab es sich, daß dessen Gehalt an Rhodansalzen die hierfür ausschlaggebende Rolle spielt. In saurer Lösung wird die Jod-Stärkereaktion durch Nitrite gehemmt, diese Hemmung durch Rhodanide jedoch wieder aufgehoben. Es zeigte sich ferner, daß auch Harnsäure sowie Pepton, des weiteren in geringerem Maße auch Leucin, Trypsin und Serumalbumin eine dem Rhodanid ähnliche Wirkung besitzen.

Eine automatische Titrationseinrichtung zur Bestimmung des Gehaltes von Abwässern an freier Säure, insbesondere für die Papierfabrikation, haben K. Hickman und C. R. Sanford[2]) beschrieben. Die direkte Bestimmung der freien Säuren hat sich deshalb als notwendig erwiesen, weil zwischen dem Gehalt an diesen und der Wasserstoff-Ionen-Konzentration infolge anderweitiger Verunreinigungen keine direkte Proportionalität besteht. Einzelheiten über den Bau und die Wirkungsweise der kompendiösen Apparatur müssen im Original eingesehen werden.

Titrierkolben mit Nebenbehälter zur Vermeidung des Übertitrierens hat J. Lindner[3]) empfohlen. Der Vorteil derselben soll darauf beruhen, daß ein Teil der zu titrierenden Flüssigkeit während der Zugabe der Titrierlösung von der Hauptmenge abgetrennt ist und im Endpunkt der Titration noch zur Verfügung steht. Die beschriebene neue Kolbenform entspricht einem gewöhnlichen Erlenmeyerkolben, an den in der Seitenwand ein Zweiggefäß angeschmolzen ist.

Für die Vermeidung des Übertitrierens hat G. Bruhns[4]) empfohlen, an Stelle der Verwendung eines Erlenmeyerkolbens wieder wie früher die Titrationen in der Porzellanschale vorzunehmen und die Flüssigkeit mit einem Glasstab durchzurühren. H. Brückner.

[1]) Biochem. Ztschrft. **232**, 346 (1931). [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 65 (1933). [3]) Chem. Ztg. **52**, 868 (1928). [4]) Chem. Ztg. **53**, 248 (1929).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von
L. Fresenius. W. Fresenius. M. Frommes.

Literatur. Paul Pascal, Traité de Chimie Minérale. Band VIII. Verlag Masson et Cie., Paris 1933. Preis Frcs. 210.—.

Der VIII. Band dieses Handbuchs der anorganischen Chemie bringt eine Darstellung der Chemie der seltenen Erden, die von F. Bourion verfaßt ist, sowie weiterhin die Besprechung der Elemente Kupfer, Silber, Gold und Quecksilber. Die Darstellung ist in allen Abschnitten durchaus modern, sie wird durch recht vollständige Literaturangaben ergänzt.

Organic Reagents for Metals, by The Staff of the Research Laboratory of Hopkin & Williams Ltd., Verlag von Hopkin & Williams Ltd., London 1933. Preis £ 1.

Die vorstehende Zusammenstellung der verschiedenen, im Laufe der letzten Jahre vorgeschlagenen organischen Reagenzien für die Bestimmung und den Nachweis anorganischer Stoffe erscheint recht dankenswert. Es wird jeweils eine kurze Beschreibung des betreffenden Reagenses gegeben; hierauf folgen Arbeitsvorschriften und Literaturangaben.

L. Fresenius.

Über die Anwendung von Dithizon (Diphenylthiocarbazon) in der chemischen Analyse liegt eine Anzahl von Aufsätzen von Hellmut Fischer[1]) vor. Der Verfasser knüpft dabei an seine früheren Arbeiten[2]) an, in denen er gezeigt hat, daß eine Anzahl von Schwermetallen mit Dithizon charakteristische und empfindliche Farbreaktionen gibt. Er hat jetzt das Verfahren als qualitatives und in zwei Fällen auch quantitatives Mikroverfahren ausgebildet.

Eine für den mikrochemischen Nachweis brauchbare Reaktion soll 1. eine niedrige Erfassungsgrenze haben, 2. eine günstige Grenzkonzentration zeigen, 3. spezifisch sein oder durch geeignete Versuchsbedingungen spezifisch gemacht werden können, d. h., wenn sie unter gewissen Umständen mit mehreren Stoffen eintritt, also mehrdeutig ist, so soll sie unter gewissen Umständen nur mit einem oder nur mit wenigen Stoffen eintreten.

Fischer[3]) schlägt vor, die Mehrdeutigkeit durch eine Zahl auszudrücken, die die Anzahl der störenden Stoffe angibt.

Tabelle I gibt einen Überblick über diese Verhältnisse bei der Dithizonreaktion.

Die Reaktionen werden (ausgenommen bei Kobalt) so angestellt, daß man eine verdünnte Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff mit der zu untersuchenden Lösung zusammenbringt. Es bilden sich dann in Tetrachlorkohlenstoff lösliche Verbindungen von charakteristischer Farbe. Man kann sie als Tüpfelreaktionen auf der Porzellanplatte unter

[1]) Mikrochemie **8**, 319 (1930). Angew. Chem. **46**, 442, 517 (1933). — Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **12**, 44 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 465 (1927); **81**, 409 (1930). — [3]) Angew. Chem. **46**, 443 (1933).

Umrühren, besser auf Filtrierpapier, ausführen. Wesentlich besser aber schüttelt man in kurzen Reagensröhrchen die betreffenden Flüssigkeiten miteinander. Bei Kobalt verwendet man eine Lösung von 5 *mg* Dithizon in 100 *ccm* 2%igem Ammoniak oder 2%iger Natronlauge.

Tabelle I.
Mehrdeutigkeit einiger Nachweisverfahren mit Dithizon bei verschiedener Reaktionseinstellung.

Nachzuweisendes Metall	Reaktionseinstellung	Mehrdeutigkeit
Blei	Neutrale Lösung	14
	KCN-Lösung	2 (Sn, Tl)
	KCN-Lösung, vorher oxydiert	0
Kupfer	Alkalische Lösung	4 (Ag, Hg, Au, Pt)
	Saure Lösung	5 (Ag, Hg, Au, Pd, Pt)
	Saure Lösung + KCNS	3 (Hg, Au, Pt)
	Saure Lösung + KJ	3 (Au, Pd, Pt)
	Saure Lösung + KCNS + KCN	2 (Hg, Pt)
Silber	Alkalische Lösung	2 (Hg, Au)
	Saure Lösung + Acetat	4 (Hg, Au, Pt, Pd)
Cadmium	Neutrale Lösung	8
	Alkalische Lösung	3 (Hg, Ag, Cu)
	Alkalische Lösung + Hydroxylaminchlorid	1 (Cu)
Quecksilber	Mineralsaure Lösung	3 (Pd, Au, Cu)
	Ameisensaure Lösung	2 (Pd, Au)
	Mineralsaure Lösung + KCNS + KCN	1 (Cu)

Wie die oben mitgeteilte Tabelle erkennen läßt, kann durch entsprechende Zusätze (namentlich von KCN, bezw. KCNS) der störende Einfluß fremder Metalle weitgehend unterdrückt werden, so daß man auch äußerst geringe Mengen der einzelnen Metalle neben recht großen fremder Metalle bestimmen kann.

Bei der Schüttelreaktion verwendet man eine Lösung von 1—2 *mg* Dithizon in 100 *ccm* CCl_4, bei den Tüpfelreaktionen eine 10%ige Lösung.

Blei liefert in neutraler Lösung einen Umschlag der grünen Farbe der Reagenslösung in Ziegelrot. Wie aus Tabelle I ersichtlich, kann man durch Zusatz von KCN-Lösung fast alle anderen Metalle maskieren. Beim Zinn gelingt der Nachweis nur neben der vierwertigen Stufe, so daß man in diesem Fall vorher oxydieren muß. Analoges gilt vom Thallium. Die Erfassungsgrenze ist (außer bei Bi, wo sie 2,5 γ beträgt) 0,1 γ (bei Ag 0.2 γ). Die Grenzverhältnisse liegen (bei Bi 1:400) zwischen 1:9300 und 1:50000.

Fischer und Grete Leopoldi haben die Dithizonreaktion auch zur quantitativen Bleibestimmung auf colorimetrischem Wege herangezogen. Sie benutzten das auf dem Authenriethschen[1]) Keilprinzip beruhende Mikrocolorimeter von Hellige[2]). Für quantitative Zwecke muß das käufliche Dithizon von einer gelben Verunreinigung befreit werden, was durch Schütteln der CCl_4-Lösung mit sehr verdünntem Ammoniak, das das Dithizon, nicht aber die gelbe Verunreinigung löst, geschehen kann. Die ammoniakalische Lösung wird dann angesäuert und mit CCl_4 geschüttelt; nach mehrfachem Auswaschen erhält man eine reine Dithizon-Lösung. Die beim Schütteln mit einer Bleilösung erhaltene Lösung kann man aber wegen der grünen Eigenfarbe der Reagenslösung nicht ohne weiteres colorimetrieren. Durch Behandeln mit sehr verdünntem Ammoniak, in dem sich die rote Bleiverbindung nicht löst, kann man den Reagensüberschuß entfernen. Die rote oder die nach Ansäuern derselben entstehende grüne Lösung wird dann colorimetriert.

Nach dieser Methode kann man unter Anwendung kleiner Materialmengen 0,5 *g* in etwa 2 Stunden sehr kleine Bleimengen in Zink, Cadmium, Kupfer, Quecksilber[3]) Silber[3]), Arsen, Antimon[4]), Zinn[5]), Aluminium, Beryllium und ihren Verbindungen mit einer die quantitative Spektralanalyse an Genauigkeit noch übertreffenden Genauigkeit bestimmen.

Kupfer gibt mit Dithizon zwei verschiedene Verbindungen, eine braune, bei der auf 1 Cu 1 Dithizon kommt und eine violette, bei der das Verhältnis 1:2 herrscht. In neutraler oder schwach alkalischer Lösung erhält man daher bei Kupferüberschuß die gelbbraune, bei Reagensüberschuß die violette Färbung, in schwach saurer Lösung erhält man nur die violette. Die Reaktionen sind außerordentlich empfindlich, für die violette Form ist die Erfassungsgrenze 0,008 γ, die Grenzkonzentration 1: 6 000 000. Wie die Mehrdeutigkeit vermindert werden kann (so daß eigentlich nur Platin stört), ergibt sich aus der Tabelle.

Für die Kupferbestimmung, die in schwach saurer Lösung (also mit der violetten Färbung) ausgeführt wird, gelten die gleichen Bedingungen, die beim Blei angeführt sind: gereinigte Reagenslösung. Auswaschen des Reagensüberschusses mit sehr verdünntem Ammoniak[6]).

Die Bestimmung läßt sich, wie die Belege zeigen, mit kleinen Einwagen bei sehr kleinen Mengen, neben großen Mengen von Blei, Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zinn, Arsen, Antimon und Aluminium in schwach schwefelsaurer (beim Blei salpetersaurer) Lösung (und beim Zinn nach dessen Verflüchtigung mit Br_2-HBr) in kurzer Zeit genau durchführen. Die Reaktion eignet sich auch besonders zum Nachweis von Kupfer neben Gold (hierbei ist nur schwach anzusäuern).

[1]) Diese Ztschrft. **52**, 137 (1913). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 453 (1929). — [3]) Hier ist wegen der Unbeständigkeit der Farbe rasch zu colorimetrieren. — [4]) Hierbei wird außer KCN noch Seignettesalz zugesetzt. — [5]) Das Zinn wird durch Eindampfen mit Br_2-HBr verflüchtigt. — [6]) Da ein größerer Ammoniaküberschuß das Violett teilweise in Gelbbraun überführen könnte, muß man den Reagensüberschuß und das Auswaschen möglichst beschränken.

Silber gibt eine violette, Zink eine purpurrote, Cadmium eine rote Reaktion[1]). Der Kobaltnachweis wird am besten mit einer schwach alkalischen (2%igen) wäßrigen Dithizonlösung ausgeführt und liefert in ammoniakalischer Lösung eine rotviolette, in natronalkalischer eine blauviolette Färbung.

Über den Nachweis des Quecksilbers haben H. Wölbling und B. Steiger[2]) Mitteilungen gemacht, zu denen Hellmut Fischer[3]) einige Bemerkungen veröffentlicht. Quecksilber liefert in beiden Wertigkeitsstufen einen Farbumschlag der Dithizonlösung von Grün nach Orange (Erfassungsgrenze 0,0025 γ). In saurer Lösung stören nur Sn$^{\cdot\cdot}$, Sb, Bi, Cu, Au und Pt-Metalle. Sn$^{\cdot\cdot}$ kann man durch Oxydation, Sb und Bi (letzteres unter Zusatz von HNO_3) durch Komplexbildung mit Weinsäure, Cu durch Ameisensäure unschädlich machen. Platinmetalle und Au müssen durch Reduktion entfernt werden.

Fischer weist darauf hin, daß die Hg-Reaktion durch Oxydationsmittel gestört werden könne, die ähnliche Orangefärbungen geben. Nachträgliche Behandlung mit KCN bringt die Hg- (oder auch Ag-) Reaktion zum Verschwinden. Silber gibt in saurer Lösung eine Gelbfärbung, die mit der Hg-Reaktion verwechselt werden könnte; durch Schütteln mit KCNS-Lösung kann erstere zerstört werden, während letztere bestehen bleibt. W. Fresenius.

Bor und Borsäure. Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Bor in Bormineralien, besonders in stark borhaltigen und in Konzentraten wird von W. W. Scott und seinen Mitarbeitern[4]) veröffentlicht. Vor der Titration der Borsäure müssen Eisen und Aluminium entfernt werden. In den gebräuchlichen Methoden ist im allgemeinen Vorsorge zu deren Entfernung getroffen, aber wenig Aufmerksamkeit darauf verwendet worden, die von den Niederschlägen okkludierte Borsäure wiederzugewinnen[5]). Zum Fällen von Eisen und Aluminium sind folgende Mittel vorgeschlagen worden: Calciumcarbonat [E. T. Wherry[6])], Bariumcarbonat (Connell und Jacoby), Natriumcarbonat (Gilbert und Tate); ferner sind Ammoniak, Magnesiumcarbonat und Magnesiumoxyd angewendet worden. Scott hat festgestellt, daß beim Gebrauch von Ammoniak infolge der Bildung von Ammoniumchlorid der Endpunkt der Titration nicht scharf ist und zu hohe Werte erzielt werden. Scott hat ferner gefunden, daß in Gegenwart freier Borsäure mit Natriumhydroxyd sich kein lösliches Natriumaluminat bildet und das Aluminium vollständig gefällt wird, wenn annähernd $^1/_3$ der freien Borsäure neutralisiert wird. Dieser Punkt ist erreicht, wenn die saure

[1]) Die Cadmiumverbindung wird durch H_2S zersetzt, die Zinkverbindung nicht. — [2]) Angew. Chem. **46**, 279 (1933). — [3]) a. a. O. — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytial Edition **4**, 306 (1932). — [5]) Diese Bemerkung der Verfasser trifft auf die Methode von Wherry nicht zu. Wherry [Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 1690 (1908)] gibt u. a. an, daß bei manchen Mineralien, besonders bei Al- und Fe-reichen, die Fällung 3—4mal wiederholt werden muß. M. F.

[6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 1687 (1908); vergl. diese Ztschrft. **55**, 346 und 599 (1916). In der Arbeit von Scott heißt es: Wherry und Chapin; vergl. Fußnote auf S. 134 dieses Berichtes. M. F.

Lösung des Borates mit Natriumhydroxyd bei Gegenwart von Phenolphthalein bis zur schwachen Rotfärbung versetzt worden ist[1]). Bei der Fällung des Aluminiums in Gegenwart von Borsäure mit Natriumhydroxyd hängt die Menge der okkludierten Borsäure von der Konzentration der Lösung an Borsäure und Aluminium ab. Bei einem Aluminiumgehalt von 0,2% werden in der Regel 0,25% Borsäure okkludiert, bei 2% Aluminium beinahe 3% Borsäure. — Zuweilen wird die Bestimmung des Gehaltes des Minerals an wasserlöslichem Borat verlangt. Das Auskochen mit Wasser geschieht in einem bedeckten Becherglas; die Anwendung eines Rückflußkühlers erübrigt sich. [Auch beim Digerieren mit Säuren tritt ein merkbarer Verlust an Borsäure nicht ein, falls die Temperatur noch unter dem Siedepunkt liegt. Dieser Befund Scotts stimmt mit den Angaben von A. Scott Dodd[2]) überein.] — Zur Bestimmung der Gesamtborsäure in den Boraten des Natriums, Calciums und Magnesiums, in Materialien wie Rohborax, Tincalconit, Kernit, Boracit, Ulexit, Colemanit, schließt man mit Säure auf; der Rückstand vom Säureauszug ist auf Silicoborate zu untersuchen; sind solche vorhanden, so wird der Rückstand mit Soda geschmolzen. 5 *g* der feingepulverten Probe werden in einem 250 *ccm*-Meßkolben mit 15 bis 20 *ccm* 6 n-Salzsäure und gleichviel Wasser am Rückflußkühler 20 bis 25 Minuten gekocht. Man läßt etwas abkühlen, gießt 75 *ccm* Wasser durch den Rückflußkühler in den Kolben, mischt und kocht wieder 10 bis 15 Minuten. Man läßt den Kolben etwas abkühlen und gießt 50 *ccm* CO_2-freies Wasser durch den Kühler. Aliquote Teile der Auskochung werden titriert. Zu der zu titrierenden Lösung gibt man 3 bis 4 Tropfen Sofnolrot oder p-Nitrophenol (gesättigte, wäßrige Lösungen), dann zunächst konzentrierte, carbonatfreie Natriumhydroxydlösung, bis die Hauptmenge der Säure abgestumpft ist, hierauf n- oder 0,5 n-NaOH-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Die Lösung wird schwach erhitzt, dann einige Minuten stehengelassen. Der alles Eisen und Aluminium enthaltende Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Ist der Gehalt an Al und Fe einigermaßen erheblich, so muß der Niederschlag gelöst und wieder gefällt werden. Die Filtrate werden mit 0,5 n-Salzsäure angesäuert, die Lösung wird mit Natronlauge gegen Sofnolrot oder p-Nitrophenol genau neutralisiert; dann erfolgt die Titration der Borsäure mit Natronlauge in Gegenwart von Mannit und Phenolphthalein. Bei Schnellmethoden bringt man die Auflösung ohne zu filtrieren auf ein bestimmtes Volumen; ein aliquoter Teil wird für die

---

[1]) An anderen Stellen der Arbeit verwenden die Verfasser zu demselben Zweck p-Nitrophenol oder Sofnol. Da das Umschlagsintervall des Phenolphthaleins (p_H 8—10) von dem des p-Nitrophenols (p_H 5—7) und dem Umschlagspunkt des Sofnols (Sofnol I der Sofnol Limited Greenwich: p_H 6,5; das Umschlagsintervall ist dem Referenten nicht bekannt) sehr abweicht, ist es auffallend, daß das Phenolphthalein die zwei anderen Indikatoren ersetzen soll. M. F. — [2]) Analyst **54**, 715 (1929); vergl. diese Ztschrft. **83**, 74 (1931). — In der Arbeit von Scott heißt es wiederholt: Dodd und Scott. Es handelt sich aber nur um einen Verfasser mit dem Namen A. Scott Dodd. M. F.

Titration weiter verarbeitet. Man muß dann für das Volumen des unlöslichen Rückstandes einen Abzug machen, annähernd 0,5 *ccm* für je 1 *g* Rückstand. — Nach den Angaben von Scott, die durch ein Handelslaboratorium bestätigt worden sind, hat ein zum Lösen des Minerals angewendeter Überschuß an Säure, auf die Resultate keinen merkbaren Einfluß[1]). — Die Bormineralien, besonders die Konzentrate, sind hygroskopisch und müssen deshalb in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Über die Bestimmung des Bors in Silicaten berichten I. P. Alimarin und I. I. Romm[2]). Das Mineral wird mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt; das Schmelzen und Auslaugen wiederholt man. In den vereinigten Filtraten werden Kieselsäure und Tonerde durch Ammoniumcarbonat abgeschieden; das Filtrat hiervon wird abgedampft, der verbleibende Rückstand bei 130° getrocknet und in Wasser gelöst. Die Lösung wird angesäuert, die Kohlensäure entfernt; die Sulfate werden durch Zusatz von etwas Baritwasser ausgeschieden[3]). Das Filtrat wird mit p-Nitrophenol als Indikator neutralisiert und mit Baritwasser titriert. Durch Leerversuche stellt man den Korrekturfaktor fest. — Alimarin und Romm schlagen auch einige Änderungen des Chapinschen Verfahrens[4]) vor: 1. Vor der Destillation der Borsäure als Methylborat wird die Lösung neutralisiert. 2. Die Zahl der Destillationen wird auf mindestens drei erhöht. Verbraucht man zur Titration des dritten Destillats noch mehr als 0,2 *ccm* 0,1 n-Lauge, so muß ein viertes Mal destilliert werden. 3. Einige apparative Verbesserungen werden vorgeschlagen.

Über die Bestimmung der Borsäure in Borosilicatgläsern macht W. Mylius[5]) verschiedene Mitteilungen.

Zunächst bespricht er einige der in der Literatur angegebenen Verfahren. 1. In England wird noch vielfach die Methode von E. T.

---

[1]) Dieses gilt aber nur, wenn es sich um die Bestimmung verhältnismäßig großer Borsäuremengen handelt und wenn der Überschuß an Säure nicht gar zu groß ist. Bei einem Borsäuregehalt von rund 44% wurden bei Anwendung von je 50, 75 und 100 *ccm* n-Salzsäure, das sind nur etwa 1,8, 2,7, bezw. 3,6 *ccm* Salzsäure (D 1,19), annähernd die gleichen Resultate erzielt. Es ist aber jedenfalls ratsam, beim Aufschließen einen unnötig großen Überschuß von Säure zu vermeiden, da sonst bei der Titration, besonders von kleinen Borsäurebeträgen, der „Salzfehler" von Bedeutung werden kann. Um diesen möglichst auszugleichen, wird man in jedem Fall gut tun, bei der Titerstellung der Borsäurelösung annähernd dieselbe Menge Alkalichlorid zuzusetzen, wie sie die zu untersuchende Borsäurelösung enthält. M. F. — [2]) U. S. S. R. sci. Res. Inst. supreme Council Nat. Econ. Nr. 497. Transact. Inst. Economic Mineralogy Nr. 53, 44 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 464 (1933). — [3]) Es ist nicht recht einzusehen, warum die Sulfat-Ionen vor der Titration der Borsäure entfernt werden müssen. Durch Bariumhydroxyd werden aber die etwa noch gelösten Reste von Al und SiO_2 abgeschieden, wenn man die Lösung mit $Ba(OH)_2$ gegen Methylrot gerade alkalisch macht (reingelb). Siehe weiter unten den Bericht über die Arbeit von W. Mylius. M. F. — [4]) W. H. Chapin, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 1691 (1908); vergl. diese Ztschrft. **59**, 171 (1920).
[5]) Chem. Ztg. **57**, 173 (1933).

Wherry[1]), bezw. ihre von E. C. Sullivan und W. C. Taylor[2]) stammende Modifikation angewendet. Für das Verfahren von Wherry, das oft stark voneinander abweichende Borsäurewerte ergab, macht V. Dimbleby[3]) nähere Ausführungsvorschriften. Sowohl bei dem ursprünglichen Verfahren von Wherry als auch bei der Modifikation werden die bei der Borsäuretitration störenden Stoffe (SiO_2, Al_2O_3, PbO, ZnO) durch Kochen mit $CaCO_3$ entfernt. Wherry löst die Sodaschmelze der Glasprobe unmittelbar in Salzsäure und fällt dann die Verunreinigungen mit $CaCO_3$. Blei und Zink lassen sich auf diese Weise bekanntlich nicht vollständig beseitigen. Bei der Modifikation des Wherryschen Verfahrens durch Sullivan und Taylor wird nach dem Schmelzen zunächst mit Wasser ausgelaugt und vom Unlöslichen abfiltriert, um die Hauptmenge des Bleis und Zinks zu entfernen; hierauf erfolgt die Behandlung mit Calciumcarbonat. Manchmal scheidet sich die Kieselsäure in einer gelatinösen, schwer filtrierbaren Form ab. In einem solchen Fall fängt man vorteilhaft die Analyse von neuem an.

2. L. Malaprade und Schnoutka[4]) schmelzen Kieselsäure und Tonerde enthaltende Stoffe (Glas, Email) mit K_2CO_3, laugen mit Wasser aus und filtrieren. Das Filtrat wird mit SO_2 in der Kälte gesättigt und dann gekocht. Das Aluminium fällt vollständig als ein basisches Aluminiumsulfit, das gut filtrierbar ist. Das Filtrat soll sämtliche Borsäure enthalten. Nach dem schwachen Ansäuern desselben mit Salzsäure werden SO_2 und CO_2 durch Kochen entfernt. Leider haben die Verfasser keine Beleganalysen mitgeteilt.

3. A. Matschigin und J. T. Korsuchina[5]) veröffentlichten vor einigen Jahren eine Vorschrift zur Borsäurebestimmung in Glas. Nach Angabe der Verfasser betragen die Analysenfehler höchstens 0,15%. Mylius fand jedoch bei einem Probeversuch einen wesentlich zu niedrigen Wert; anstatt 9,87% B_2O_3 nur 9,34%. Weil damit zu rechnen ist, daß durch den sehr bedeutenden Baritniederschlag ein Teil der Borsäure okkludiert wird, erscheint dieser Minderbefund erklärlich.

Mylius berichtet ferner über sein neues Schnellverfahren zur Bestimmung der Borsäure in arsen- und fluorfreien Borosilicaten. Die vor einigen Jahren von Mylius[6]) veröffentlichte Methode besteht im wesentlichen darin, das feingepulverte Material mit Kaliumhydroxyd noch

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 1687 (1908); vergl. diese Ztschrft. **55**, 346 und 599 (1916). Im Original steht: Wherry und Chapin. Der Vorschlag der Verwendung von Calciumcarbonat wird, wie von Mylius, so auch von anderen Verfassern Wherry und Chapin zugeschrieben, obschon er von Wherry allein stammt. E. T. Wherry und W. H. Chapin (a. a. O. S. 1684) berichten gemeinsam über ihre Untersuchung von 25 verschiedenen Vorkommen Vesuvianit auf Borsäure. Anschließend (S. 1687) teilen die Verfasser die von ihnen bei der Untersuchung angewendeten Methoden mit; Wherry beschreibt sein Verfahren mit $CaCO_3$ und Chapin seine Abänderung der Destillationsmethode. M. F. — [2]) Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 897 (1914); vergl. diese Ztschrft. **55**, 598 (1916). [3]) Journ. Soc. Glass Techn. **14**, 51 (1930). [4]) Compt. rend. **192**, 1653 (1931). — [5]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **59**, 573 (1927); vergl. diese Ztschrft. **76**, 293 (1929). [6]) Keram. Rdsch. **35**, Nr. 34, 35, 36 (1927).

unterhalb der Glutgrenze in einer Platinschale aufzuschließen, die Schmelze in verdünnter Salzsäure zu lösen, SiO_2, Al_2O_3 und PbO durch dreimalige Behandlung mit gesättigtem Baritwasser zu fällen und hierauf die Borsäure bei Gegenwart von Invertzucker mit Baritwasser zu titrieren. Mylius hat dieses Verfahren in zweifacher Hinsicht verbessert. 1. Die Filtrate von den Baritniederschlägen werden zunächst durch erneutes Absaugen von nachträglich ausgeschiedenem Bariumcarbonat befreit. Man vereinigt die Filtrate und versetzt mit Salzsäure, bis die Lösung durch Methylrot eben rot gefärbt ist; dann fügt man Baritlauge zu bis gerade zur rein gelben Färbung. Durch diese Neutralisation der zuerst stark baritalkalischen Flüssigkeit erfolgt die Abscheidung der unter Umständen noch gelösten Reste von SiO_2, Al_2O_3, PbO und Sb_2O_3. 2. Um auch Reste gelösten Zinks zu beseitigen, gibt man Kaliumferrocyanid (etwa 0,5 *g* für 0,5 *g* Silicat) zu der gegen Methylrot gerade auf Gelb eingestellten Flüssigkeit; das Zink fällt praktisch vollkommen als Kaliumzinkferrocyanid aus.

Über Ersatzmittel für den teuren Mannit zur Borsäurebestimmung machen Le Roy S. Weatherby und H. H. Chesny[1]) einige Angaben.

An Stelle des Mannits wird die billigere Glucose (commercial Cerelose) empfohlen. Mit Glycerin erhält man weniger gute Resultate, als mit Mannit und Glucose. Fructose, Honig und Invertzucker geben keine zufriedenstellenden Zahlen. Zum Titrieren von je 1 *g* wasserfreiem Natriumtetraborat in 0,1 n-Lösung braucht man 5 *g* Mannit, 90 *ccm* Glycerin, 45 *g* Glucose und 80 *ccm* Invertzucker.

Die Verwendung von Invertzucker zur Borsäurebestimmung wird in verschiedenen älteren Arbeiten empfohlen, siehe G. van B. Gilmour[2]) J. Böeseken[3]), J. A. M. van Liempt[4]). Kürzlich hat W. Mylius[5]) wiederum die Eignung des Invertzuckers für den in Rede stehenden Zweck betont. (Sind die sich widersprechenden Befunde von Weatherby und Chesny einerseits und der übrigen Verfasser andererseits etwa durch den Gebrauch von Präparaten verschiedenen Reinheitsgrades bedingt? Hierüber liegen leider keine näheren Angaben vor. M. F.)

M. Frommes.

Die Bestimmung der Magnesia in Phosphatgesteinen wird von J. I. Hoffman[6]) beschrieben. Das Calcium wird als Calciumsulfat, das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Durch Zugabe von Citronensäure vor der Phosphatfällung verhindert man das Mitfallen von Eisen, Aluminium und Titan. Ein Teil des Mangans fällt immer mit dem Magnesium aus[7]); im geglühten Niederschlag wird das Mangan nach

---

[1]) Ind. Eng. Chem. **18**, 820 (1926). — [2]) Analyst **46**, 3 (1921); vergl. diese Ztschrft. **68**, 118 (1926). — [3]) Proc. Roy. Acad. Amsterdam **26**, 3 (1917); vergl. diese Ztschrft. **84**, 169 (1931). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **111**, 151 (1920). — [5]) Chem. Ztg. **57**, 173 (1933). — [6]) Bureau Standards Journ. Research Paper **9**, Nr. 484, 487 (1932). — [7]) Bei Abwesenheit von Citronensäure wird Mangan durch Phosphat vollständig ausgefällt.

der Perjodatmethode[1]) zurückbestimmt. Aus den angegebenen Zahlen ist ersichtlich, daß Arsen nicht stört und die Methode auch anwendbar ist, wenn größere Mengen Magnesium vorhanden sind, als gewöhnlich in Phosphatgesteinen vorkommen. Die Phosphatgesteine enthalten fast ausnahmslos weniger als 0,5% Magnesia. Zur Bestimmung derselben müssen demnach verhältnismäßig große Mengen Calcium und mäßige Mengen Eisen, Aluminium, Titan, Mangan und Fluor entfernt werden. Das Calcium kann als Oxalat aus oxalsaurer Lösung oder als Sulfat bei Alkoholzusatz abgeschieden werden. Die Oxalatfällung muß wiederholt werden. Bei der Sulfattrennung jedoch kann Calcium durch einmalige Fällung vollständig von kleinen Mengen Magnesium getrennt werden. Das Fluor wird beim Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt. Das Arsen soll sich während des Verdampfens des Alkohols nach der Calciumsulfatfällung verflüchtigen. — In einem 250 *ccm*-Becherglas werden 2 *g* Phosphat mit 15 *ccm* Salzsäure (2 + 1) und 5 *ccm* Salpetersäure 10—15 Minuten gelinde gekocht. Nach Entfernen des Becherglases von der Flamme gibt man 6 *ccm* Schwefelsäure (1 + 1) hinzu und verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen. Man kühlt ab, spritzt die innere Gefäßwandung etwas ab und raucht wieder ab. Nach dem Abkühlen fügt man 10 *ccm* Wasser zu, rührt gut um und erhitzt 10—15 Minuten auf dem Dampfbad; hierauf versetzt man mit 100 *ccm* 95%igem Alkohol, rührt gut um und läßt mindestens 30 Minuten lang stehen. Man filtriert unter Absaugen durch eine dichte Schicht von Filterbrei unter Anwendung eines Goochtiegels, Kohlentrichters oder Büchnertrichters und wäscht fünfmal mit je 5 *ccm* 95%igen Alkohols, der 1 *ccm* Schwefelsäure in 100 *ccm* enthält, aus. Das alkoholische Filtrat wird soweit wie möglich auf dem Dampfbad verdampft; die Lösung wird dann in eine 300 *ccm*-Erlenmeyerflasche übergeführt, auf 75—100 *ccm* verdünnt und mit 2 *g* Citronensäure und 15 *ccm* einer 25%igen Lösung von Diammoniumphosphat versetzt; hierauf fügt man Ammoniak zu bis zur alkalischen Reaktion auf Lackmus und weitere 10 *ccm* im Überschuß. Man gibt 5—10 Glasperlen zu, verstopft die Flasche fest und schüttelt mit der Maschine mindestens 1 Stunde. Hierauf läßt man in einem kühlen Raum 4 Stunden oder besser über Nacht stehen. Dann filtriert man den sehr fein verteilten Niederschlag durch ein dichtes Filter (mit etwas Filterbrei) und wäscht mit Ammoniakflüssigkeit (5 + 95), welche 50 *g* Diammoniumphosphat im *l* enthält, bis der Niederschlag frei von Eisen und Aluminium ist. Man gießt 25 *ccm* heiße, verdünnte Salzsäure (5 + 95) durch das Filter in die Flasche, bringt die Lösung in ein 150 *ccm*-Becherglas und wäscht Filter und Flasche vollständig mit der verdünnten Säure aus. Zu der Lösung (50—75 *ccm*) gibt man 0,5 *ccm* Diammoniumphosphatlösung, kühlt ab und versetzt allmählich unter Umrühren mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion auf Lackmus; man rührt einige Minuten, fügt 3—4 *ccm* Ammoniak hinzu und läßt 4 Stunden oder über Nacht stehen. Man filtriert durch ein kleines Filter, wäscht mit verdünntem Ammoniak (5+95).

[1]) H. H. Willard und L. H. Greathouse, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 2366 (1917); vergl. diese Ztschrft. **77**, 458 (1929).

verascht das Filter mit dem Niederschlag in einem Platintiegel, glüht bei einer Temperatur unter 900° und dann 1—2 Stunden bei etwa 1100°[1]). Der Glührückstand besteht aus $Mg_2P_2O_7$ und $Mn_2P_2O_7$. Das Mangan wird in folgender Weise[2]) zurückbestimmt: Der Glührückstand wird in 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 + 9) gelöst, die Lösung in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht, mit 50 *ccm* verdünnter Salpetersäure (1 + 3), 2 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) und 0,2 *g* Kaliumperjodat versetzt und 15—20 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf ein passendes Volumen. In einem anderen Erlenmeyerkolben behandelt man dieselben Mengen Reagenzien in der gleichen Weise und gibt so viel einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalt zu, daß die Färbung mit der der Analysenflüssigkeit übereinstimmt. — Die vom Verfasser mitgeteilten Beleganalysen sind sehr zufriedenstellend. Bei größeren Gehalten an Magnesia kann etwas Magnesia vom Calciumsulfat zurückgehalten werden. So wurden bei einem Gesamtgehalt von 5,7% MgO 0,05% MgO im Calciumsulfatniederschlag gefunden. — Beim Aufschließen der Phosphate in der oben beschriebenen Weise hinterblieb im Rückstand in keinem Fall mehr als 0,01% MgO. — Die angegebene Menge Schwefelsäure darf nicht unterschritten werden, da sonst die Sulfate beim Abrauchen leicht trocken werden und Krusten bilden, aus welchen mit Alkohol nur schwer alles Magnesium herausgelöst werden kann. Selbst beträchtliche Mengen organischer Substanzen, wie sie in manchen Phosphaten enthalten sind, stören nicht. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Citronensäure und Aluminium wird die Abscheidung des Magnesiumammoniumphosphats sehr stark verzögert. Schüttelt man jedoch die Flüssigkeit unter Zugabe von einigen Glasperlen längere Zeit mit einer Maschine, so erreicht man vollständige Ausfällung. — Über die Abscheidung des Magnesiums mit Phosphat aus tartrathaltiger Lösung in Gegenwart von Aluminium wurde an dieser Stelle schon wiederholt berichtet[3]). M. Frommes.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Wolframdrähten für Glühlampen hat W. J. King[4]) ein Verfahren angegeben, bei dem das bekannte Prinzip der Verbrennung in kohlensäurefreiem Sauerstoffstrom, des Auffangens des gebildeten Kohlendioxyds in titrierter Baritlauge, Abfiltrierens des Bariumcarbonats und Rücktitrierens des Baritüberschusses angewendet ist. Der Verfasser benutzt einen völlig geschlossenen Apparat, sodaß Störungen durch den Kohlendioxydgehalt

[1]) Zum Glühen der hier in Betracht kommenden geringen $Mg_2P_2O_7$-Beträge (0,03 *g* bei 0,5% MgO und 2 *g* Einwage) dürfte in der praktischen Analyse eine wesentlich kürzere Zeit genügen. M. F. — Näheres über Fällung des Magnesiumammoniumphosphats und Glühen des Magnesiumpyrophosphats siehe bei J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell, Bureau Standards Journ. Research Paper **5**, 279 (1930); vergl. diese Ztschrft. **89**, 118 (1932).

[2]) Nach der für den besonderen Zweck etwas abgeänderten Methode von H. H. Willard und L. H. Greathouse, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 2366 (1917); vergl. diese Ztschrft. **77**, 458 (1929). [3]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 110 (1925) und **67**, 67 (1925/26). [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 615 (1925).

der Luft ausgeschlossen sind, und hat die Methode überhaupt dem Umstand angepaßt, daß es sich um sehr kleine Mengen handelt. Hinsichtlich der Einzelheiten des ziemlich komplizierten Apparates sei auf das Original verwiesen. M. Frommes.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Zuckerbestimmungen[1]). Zur Klärung von Pflanzensäften, Wein, Urin oder Milch für die Zuckerbestimmung empfiehlt E. Beltran[2]) zu der gegebenenfalls mit Wasser verdünnten Flüssigkeit nach und nach eine Ferrocyankaliumlösung und dann tropfenweise Kupferacetatlösung zuzusetzen und zu zentrifugieren, bezw. durch einen Goochtiegel zu filtrieren. Ist die Flüssigkeit nicht farblos, sondern durch einen Kupferüberschuß bläulich, so fällt man diesen mit einer Spur NaOH oder Na_2CO_3. Die geklärte Flüssigkeit kann sowohl zur Polarisation, wie zur Bestimmung mit Fehlingscher Lösung benutzt werden. Der Kupferferrocyanidniederschlag hält keinen Zucker zurück.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Fructose und Saccharose, welches eine direkte Bestimmung der Ketosen in Zuckergemischen und Lebensmitteln gestattet, ist von J. Fiehe[3]) ausgearbeitet worden. Es beruht auf der Bildung von Oxymethylfurfurol bei der Zerstörung von Ketosen mit Salzsäure und einer gravimetrischen Bestimmung des letzteren als Phloroglucid. J. Fiehe und W. Kordatzki[4]) haben bereits früher nachgewiesen, daß bei der Zerstörung der Fructose mit Salzsäure unter bestimmten Bedingungen stets gleiche Mengen jodbindender Stoffe entstehen, sodaß man in Glucose-Fructose-Mischungen die letztere auch mit alkalischer Jodlösung, nach der Zerstörung mit Salzsäure, bestimmen kann. Fiehe hat jetzt durch Versuche festgestellt, daß die Phloroglucinmethode[5]) sich besser zur Bestimmung der Ketosen eignet, da bei ihr nicht wie bei der Jodoxydation andere Stoffe miterfaßt werden.

Nach der Formel

$$\underset{\text{Oxymethylfurfurol}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} = \underset{\text{Phloroglucid}}{C_{12}H_{10}O_5} + H_2O$$

entstehen aus 126 Teilen Oxymethylfurfurol 234 Teile Phloroglucid. 1 Teil Oxymethylfurfurol = 1,85 Teilen Phloroglucid, bezw. 1 Teil Phloroglucid = 0,52 Teilen Oxymethylfurfurol.

Auf Grund der Versuche ergab sich dann folgende Anordnung für 1%ige Saccharose- und 0,5%ige Fructoselösung: Zuerst werden 25 *ccm*

---

[1]) Fortsetzung und Schluß des Berichtes in dieser Ztschrft. **96**, 51 (1934). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **14**, 58 (1932). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **63**, 288 (1932). [4]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 386 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 254 (1930).

der Lösung mit 10 *ccm* 5 n-Salzsäure ½ Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt und darauf abgekühlt. Zu 10 *ccm* der zerstörten Zuckerlösung, die so viel Oxymethylfurfurol enthalten soll, daß mindestens 11 *mg* Phloroglucid zur Wägung gelangen, werden 10 *ccm* 32%ige Salzsäure und 20 *ccm* einer Phloroglucinlösung, die 6,25 *g* Phloroglucin im Liter 16%iger Salzsäure enthält, zugesetzt; nach 24 Stunden wird das abgeschiedene Phloroglucid in einen Filtertiegel B 2 der Berliner Porzellanmanufaktur gebracht, mit 20 *ccm* Wasser nachgewaschen, dann 3 Stunden bei 100° getrocknet, noch 3 Stunden an der Luft stehengelassen und dann gewogen. Zu beachten ist dabei, daß die angewendete Phloroglucinmenge mindestens dem 15fachen des zu erwartenden Oxymethylfurfurols entsprechen soll, sowie daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit 40 *ccm* beträgt und die Fällung stets in 16%iger Salzsäure erfolgt.

Versuche, die in der genannten Weise mit 1%igen Lösungen von Glucose, Maltose, Lactose, Weizenstärke und Arabinose ausgeführt wurden, ergaben in keinem Fall Fällungen eines Phloroglucids; nur die Lösung der Arabinose färbte sich blaugrün, während die übrigen Substanzen gelb gefärbte Lösungen ergaben. Unter diesen Bedingungen spaltet die Arabinose demnach kein Oxymethylfurfurol ab.

Nach der Berechnung entstehen aus 100 Teilen Saccharose bei der Inversion 52,6 Teile Fructose, welche Mengen auch bei den Versuchen mit 1%iger Fructose- und 1- und 2%iger Saccharoselösung wiedergefunden wurden, wobei 1 *mg* Phloroglucid 2,135 *mg* Fructose oder 4,065 *mg* Saccharose entsprach. Ebenso konnte nachgewiesen werden, daß aus der Fructose bei der Säurebehandlung 24,6% Oxymethylfurfurol entstehen.

C. Eleanor Mallen[1]) hat sich mit dem Verhalten von Phenolphthalein und Methylorange bei der Zuckeroxydation in jodalkalischer Lösung[2]) beschäftigt. Während J. M. Kolthoff[2]) Methylorange verwendet, benutzen H. D. Richmond und L. R. Ellison[3]) sowie C. S. Slater und S. F. Acree[4]), ferner G. M. Kline und S. F. Acree[5]) Phenolphthalein als Indikator, obwohl schon A. Classen und W. Löb[6]) nachgewiesen haben, daß Phenolphthalein leicht zu Tetrajodphthalein jodiert wird. Die durchgeführten Versuche bestätigten auch, daß diese Jodierung des Phenolphthaleins schnell eintritt und die Fehler, die dadurch entstehen, von der Menge des zugesetzten Indikators abhängen, während Methylorange unverändert bleibt. Demnach ist Phenolphthalein ungeeignet.

Über die Verwendbarkeit der Ninhydrinreaktion auf Aminosäuren bei der Honiguntersuchung haben J. A. Ambler und J. B. Snyder[7]) Versuche angestellt. Ninhydrin (Triketohydrinden-

[1]) Analyst **57**, 244 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußm. **45**, 141 (1923); vergl. diese Ztschrft. **76**, 72 (1929). — [3]) Analyst **50**, 17 (1925); vergl. diese Ztschrft. **71**, 143 (1927). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 274 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 467 (1931). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 413 (1931); vergl. diese Ztschrft. **84**, 468 (1931). — [6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 1609 (1895). [7]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 37 (1932).

hydrat) gibt in warmer wäßriger Lösung mit Aminosäuren eine tiefblaue Färbung[1]). Die Verfasser beobachteten, daß mit dem Reagens versetzte Honiglösungen zwar nach dem Einbringen in ein siedendes Wasserbad eine tiefblaue Färbung zeigten, daß diese aber in ½ Stunde tief braunrot wurde. Nach früheren Versuchen[2]) schien zwar die Reaktion durch Glucose nicht gestört zu werden, erneute Versuche mit Glucose und Fructose ergaben aber, daß die reduzierenden Zuckerarten die Ursache dieser Farbstoffzerstörung sind. Demnach ist mit Ninhydrin keine einwandfreie Prüfung des Honigs auf Aminosäuren möglich. Auch mit Weißzucker tritt bei Gegenwart kleiner Invertzuckermengen die Braunfärbung auf.

Zur Bestimmung von Mannose fanden Ph. H. Moore, R. W. Lloyd und G. E. Burget[3]), daß die üblichen Hexosebestimmungsmethoden nicht befriedigten oder bei Gegenwart von Protein sogar versagten. Sie bestimmten daher gravimetrisch das aus einer Kupferlösung nach St. R. Benedict[4]) in der Hitze gefällte Kupferoxydul: die Ergebnisse führen sie in Tabellen an. Das Kupferoxydul lösten sie in Schwefelsäure und Salpetersäure und bestimmten das Kupfer elektrolytisch unter Zusatz von Alkalitartrat und Kaliumcyanid.

Eingehende Untersuchungen der Fehlingschen Lösung hat G. Bruhns[5]) ausgeführt und dabei einige besondere Eigenschaften derselben festgestellt. Wenn die Mischung nicht unter 20° abgekühlt wird, findet man stets einen zu niedrigen Restkupferwert, bezw. eine zu hohe Reduktion. Bei frisch bereiteten Lösungen wurde eine mit der Erwärmung steigende und bei Abkühlung wieder verschwindende Verminderung des Kupfertiters gefunden, während alte Lösungen stets eine bleibende Herabsetzung aufweisen. Diese Herabsetzung tritt auch bei reinen Kupfersulfatlösungen ohne Zusatz von Seignettesalz auf, falls nicht unter 20° abgekühlt wird. Die Seignettesalz-Natronlaugelösungen verhalten sich dagegen, einerlei ob sie frisch hergestellt sind oder schon lange stehen, stets gleich. Schließlich fand Bruhns noch, daß bei der jodometrischen Bestimmung des Restkupfers eine infolge des Nichtabkühlens zu früh eintretende Entfärbung der Jodstärke nur einen kleinen Teil des Minderverbrauchs an Thiosulfatlösung ausmacht.

Unter dem Titel: Einige Vereinfachungen zur Herstellung alkalischer Kupferlösung und zur Ausführung der Methode nach Bertrand hat C. Brugeas[6]) folgende Vorschläge gemacht. Die Kupferlösung soll durch Auflösen von 8,826 *g* Elektrolytkupfer, für das eine umständliche Reinigungsmethode beschrieben wird, in Schwefelsäure und Salpetersäure, Eindampfen (bis zur völligen Entfernung der Stickoxyde und bis der Rückstand aus wasserfreiem Kupfersulfat

[1]) S. Ruhemann, Journ. of Chem. Soc. (London) **97**, 2025 (1910); vergl. diese Ztschrft. **52**, 253 (1913). — [2]) Intern. Sugar. Journ. **29**, 382, 437, 498 (1927). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **97**, 345 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3584 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **49**, 54 (1910). — [5]) Zentrbl. f. d. Zuckerind. **40**, 631 und 666 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**. II, 3026 (1932). — [6]) Ann. falsific. **25**, 196 (1932).

besteht) und Auflösen in Wasser hergestellt werden. Man soll (entgegen der üblichen Vorschrift) 173 *g* Seignettesalz und 220 *ccm* Natronlauge von 86° Bé zusetzen und zur Marke auffüllen. Bei der Bestimmung des Zuckers soll man das entstandene Kupferoxydul nicht abfiltrieren, sondern durch Zentrifugieren von der Lösung trennen und auf gleiche Weise dreimal mit Wasser auswaschen. Dann löst man in saurer Ferrisulfatlösung und titriert mit Permanganat wie üblich. Ob diese Vorschläge (namentlich der zur Herstellung der Kupferlösung) wirklich Vereinfachungen sind, kann wohl bezweifelt werden.

Bei der Untersuchung von Spirituosen, Säften und dergleichen weist C. Luckow[1]) darauf hin, daß vielfach keine einheitlich festgelegte Arbeitsvorschrift für die Inversion und die Ermittlung des Zuckers nach Fehling-Bertrand eingehalten wird, wodurch Analysendifferenzen verursacht werden. Er gibt genaue Arbeitsweisen bekannt, bei deren Handhabung sich stets gut übereinstimmende Werte erzielen ließen. Dazu werden die verschiedenen, hier in Rede stehenden Waren in drei Gruppen eingeteilt: Zur ersten Gruppe gehören alle solche, die unter 2% Zucker in 100 *ccm* enthalten, also gewöhnliche und edle Branntweine, sowie ungezuckerte Fruchtsäfte. Zur Zuckerbestimmung versetzt man 50 *ccm* derselben in einem 100 *ccm*-Kölbchen mit 25 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und erhitzt diese innerhalb von 2½ bis 3 Minuten in einem Wasserbad von 70—75° auf 67—70°, erhält sie unter Umschütteln 5 Minuten auf dieser Temperatur und kühlt danach schnell auf 15° ab. Hierauf neutralisiert man mit konz. Lauge und füllt auf 100 *ccm* auf. Von dieser Verdünnung pipettiert man 20 *ccm* in eine Mischung von 50 *ccm* Fehlingscher Lösung und 30 *ccm* Wasser, die man vorher in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt hat, und erhält alles in bedeckter Schale genau 2 Minuten im Sieden. Dann wird in bekannter Weise das Kupfer im Kupferoxydul nach Bertrand bestimmt und daraus nach den Tabellen von Meissl der Invertzuckergehalt unter Berücksichtigung der Verdünnung berechnet. Die verbrauchten *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung, abzüglich der in einem nebenbei auszuführenden Blindversuch verbrauchten *ccm*, multipliziert mit 0,00636, ergeben den Kupferwert.

Die zweite Gruppe umfaßt alle Waren mit einem Zuckergehalt von etwa 45 Gewichts-%, also vor allem Liköre. Man geht hierbei von 10 *g* aus, verdünnt mit Wasser auf 75 *ccm* und invertiert wie oben. Da aber auch bei dieser Verdünnung der Zuckergehalt noch in bezug auf die Fehlingsche Lösung zu hoch wäre, so muß hier noch eine Verdünnung von 20 *ccm* auf 100 *ccm* eingeschaltet werden, da eine Verminderung der Einwage eine zu große Fehlerquelle bedeuten würde. Im übrigen wird weiter wie oben verfahren.

Die dritte Gruppe umfaßt alle Zuckerlösungen. Fruchtsäfte, Orangeaden, Citronaden usw. mit etwa 65 Gewichts-% Zucker. Hier geht man von 5 *g* Einwage aus und schaltet eine Verdünnung von 25 *ccm* auf 100 *ccm* ein, verfährt im übrigen aber weiter wie oben angegeben.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **63**, 77 (1932).

Die Inversion und alle vor der eigentlichen Bestimmung auszuführenden Arbeiten sollen dabei nicht mehr als ½ Stunde Zeit in Anspruch nehmen.

Zur Methodik der Bestimmung der Kohlenhydrate hat B. A. Rubin[1]) Untersuchungen mit den vier Kohlenhydraten Glucose, Fructose, Saccharose und Maltose ausgeführt. Hinsichtlich der Einwirkung der Salzsäure auf die genannten Zuckerwerte bei der Hydrolyse bestätigen seine Versuche die bekannten Tatsachen, daß Glucose dabei, unabhängig von der Säurekonzentration, unverändert bleibt, während Fructose zersetzt wird und die Menge der zersetzten Fructose von der Konzentration der Säure abhängt. Saccharose wird von 0,8%iger Salzsäure in 24 Stunden bei 70° vollständig hydrolysiert, ebenso wie bei der Inversion nach Herzfeld. 5 Minuten langes Erhitzen von 75 *ccm* Lösung mit 5 *ccm* Salzsäure (D 1,19) auf 70°. Zur Trennung von Saccharose und Maltose ist die letztere Inversionsmethode geeignet, doch kann man dieselbe auch mit 1%iger Salzsäure und 3stündiger Einwirkung bei 100° erreichen. Eine vollständige Hydrolyse der Maltose konnte mit 4%iger Salzsäure und 3stündiger Einwirkung bei 100° nicht erreicht werden, doch gelang dieselbe bei 24stündiger Einwirkung mit 0,8%iger Salzsäure bei 70°. Rubin hat auch vergleichende Bestimmungen der Zuckerbestimmung nach den Methoden von G. Bertrand[2]) und von R. Willstätter und G. Schudel[3]) ausgeführt, wobei zur Bestimmung der Glucose die optimale Menge Jod und Alkali bei der letzteren Methode den 1½fachen Überschuß und die Einwirkungszeit 12 Minuten betragen soll. Bei der Kupferreduktion entspricht die durch Saccharose bewirkte Reduktion bei 3 Minuten langem Kochen 1% Zucker, bei 2 Minuten langem Kochen 0,7%, doch ist 3 Minuten langes Kochen vorzuziehen, da sonst der Fehler für reduzierende Zucker zu groß wird. Fructose, die sonst von Jod nicht angegriffen wird, wird nach Einwirkung von Salzsäure durch Jod oxydiert, was zu Fehlern bei der Glucosebestimmung nach Willstätter führt. Die durch Salzsäure bewirkte Zersetzung der Fructose führt bei der Methode nach Bertrand zu erniedrigten Resultaten und bei der Methode nach Willstätter zu erhöhten, während die letztere Methode bei der Maltosebestimmung vor der Hydrolyse um etwa 7% zu niedrige Werte liefert. Die Methode nach Willstätter gibt für Saccharose, bei der Inversion nach Herzfeld, die besten Werte.

M. Schenk[4]) hat den Einfluß der Salzsäure auf das Drehungsvermögen der Glucose nachgeprüft und kommt dabei, in bezug auf das spezifische Drehungsvermögen, bei steigender Säurekonzentration zu Resultaten, die mit den von R. Willstätter und L. Zechmeister[5]) angegebenen übereinstimmen.

Die verschiedenen volumetrischen Verfahren zur Bestimmung von Pentosen und Pentosanen haben G. M. Kline und

[1]) Journ. Zuckerind. (russ.) **5**, 219 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1402 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **54**, 69 (1915). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **51**, 780 (1918); vergl. diese Ztschrft. **60**, 53 (1921). — [4]) Helv. Chimica Acta **15**, 409 (1932). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 2407 (1913); Ztschrft. f. physik. Chem. **103**, 316 (1923).

S. F. Acree[1]) einer Nachprüfung unterzogen, wobei sie fanden, daß die Dampfdestillation und Bromtitration des Furfurols im Destillat die beste und schnellste Arbeitsweise darstellt. Man gibt dazu die eingewogene Probe in einen, für die Dampfdestillation hergerichteten Kolben von 750 *ccm* und fügt 200 *ccm* 12%ige Salzsäure hinzu. Zuerst leitet man einen langsamen Dampfstrom ein und erhitzt, bis die Kochtemperatur erreicht ist, worauf man dann die Flamme unter dem Kolben klein einstellt und die Destillation so lange fortsetzt, bis das Destillat mit Anilinacetatpapier keine Rotfärbung mehr gibt; dann füllt man das Destillat mit 12%iger Salzsäure auf 500 *ccm* auf. Zur Bromtitration löst man 3 *g* Kaliumbromat und 50 *g* Kaliumbromid zu 1 *l* Wasser, gibt 25 *ccm* dieser Lösung in eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen, fügt 200 *ccm* des Destillats hinzu und läßt alles eine Stunde stehen. Nach Zugabe von 10 *ccm* 10%iger Kaliumjodidlösung titriert man mit 0,1 n-Thiosulfatlösung das freigewordene Jod zurück. Die verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung, abzüglich der für einen nebenbei auszuführenden Leerversuch verbrauchten, ergeben den Gehalt an Furfurol, wobei 1 *ccm* der 0,1 n-Thiosulfatlösung hierbei 0,0024 *g* Furfurol entsprechen, da bei dieser Ausführung 2 Mol. der Bromidmischung mit 1 Mol. Furfurol reagieren. Störend dabei ist nur die Anwesenheit von Salpetersäure oder Nitraten, durch welche Verluste an Furfurol eintreten; infolgedessen empfiehlt es sich, dieselben vor der Dampfdestillation durch Nitron zu entfernen.

Zum Nachweis und zur Bestimmung der Saccharose mit Hilfe der Saccharase [Invertase][2]) gibt V. Estienne[3]) zusammen mit J. Trussart und G. Jublou eine einfache Methode zur Herstellung der Saccharaselösung, mit deren Hilfe er die Bestimmung des Rohrzuckers in Nahrungsmitteln, Zuckerwerk, Drogen und Getränken ausgeführt hat. Dazu schlemmt man 25 *g* Preßhefe in 150 *ccm* Wasser auf und überläßt die Mischung so lange sich selbst, bis dieselbe gegen Lackmus sauer reagiert, wozu 7—14 Tage erforderlich sind. Dann filtriert man durch Kieselgur, versetzt das Filtrat mit Toluol und bewahrt es in dunkler Flasche vor Licht geschützt auf. Man versetzt 50 *ccm* der zu untersuchenden Lösung mit 2 *ccm* der Saccharaselösung, 5 Tropfen 20%iger Essigsäure und 5 Tropfen Toluol, verschließt den Kolben mit einem Stopfen und läßt ihn über Nacht bei 53—55° stehen. Am nächsten Tage bestimmt man dann den Invertzucker nach der Methode von Bertrand.

Für die Bestimmung der Saccharose durch „doppelte Polarisation" macht R. H. King[4]) speziell für die Untersuchung von Zuckerrohrsäften darauf aufmerksam, daß man besonders bei unreinen Säften bei Anwendung der Inversionsmethoden dadurch häufig fehlerhafte Werte findet, daß einige Nebenstoffe in neutraler oder alkalischer

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **8**, Nr. 398, 25 (1932). — [2]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **22**, 588 (1883); **33**, 242 ff. (1894); **48**, 718 (1909); **50**, 775 (1911). — [3]) Bull. Assoc. anciens Etudiants Ecole Supérieure Brasserie Univ. Louvain **32**, 6 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3236 (1932). [4]) Zentrbl. f. d. Zuckerind. **39**, 1242 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1166 (1932).

Lösung anders drehen, als in saurer. Je mehr derartige Nebenstoffe vorhanden sind, um so größer werden auch dementsprechend die Fehler werden. Er schlägt deshalb auch die Verwendung von Invertase (Saccharase) zur Inversion des Rohrzuckers vor. Mit derselben Frage befassen sich auch F. W. Zerban und C. A. Gamble[1]), indem sie den Einfluß von Reversionsprodukten[2]) und Aminoverbindungen auf die Saccharosebestimmung in Rohrzuckern näher untersucht haben. Zu den Versuchen wurden Mischungen von Saccharose mit Invertzucker, Reversionsprodukten desselben, Aminoverbindungen und Salzen, wie sie in den natürlichen Produkten vorkommen, verwendet und verschiedene Polarisationsmethoden, auch die modernen der doppelten Polarisation, nachgeprüft. In bezug auf die erhaltenen Werte läßt sich sagen, daß sowohl die Untersuchung der künstlichen Mischungen als auch die von richtigen Rohrzuckern zeigten, daß die Methoden II und IV nach R. Jackson und Clara L. Gillis[3]) in Verbindung mit der offiziellen Invertasemethode[4]) wertvolle Hinweise auf die relativen Mengen von Reversionsprodukten und Aminosäuren in solchen Produkten geben.

Was die Polarisation anbetrifft, so muß die Konzentration der Lösung, bezogen auf Trockensubstanz, dieselbe bei der direkten Polarisation sein wie bei der nach der Inversion; der Clerget-Divisor soll sich auch nach dieser und nicht nach dem Saccharosegehalt richten. Ebenso ist es am besten, die Inversion bei Zimmertemperatur auszuführen, da bei höheren Temperaturen die Zeitdauer eine große Rolle spielt und außerdem Zersetzungsprodukte des Invertzuckers durch die starken Säuren oder eine Hydrolyse der Inversionsprodukte oder endlich Zwischenreaktionen zwischen Invertzucker und den Aminoverbindungen eintreten können. Von den verschiedenen Methoden gab die offizielle Invertasemethode allein annähernde Saccharosewerte, während die Werte nach der Methode II nach Jackson und Gillis infolge der Hydrolyse der Reversionsprodukte unter den gegebenen Bedingungen zunehmen. Dasselbe trifft auch für die Methode IV der genannten Autoren zu, doch erniedrigen Asparaginsäure und Asparagin die Werte bedeutend. Bestimmt man den Saccharosewert einerseits nach den Methoden II und IV von Jackson und Gillis, anderseits nach der Invertasemethode so gibt die Differenz einen Maßstab für die durch Salzsäure hydrolysierten Reversionsprodukte.

Die Differenz der Saccharosewerte zwischen den beiden erstgenannten Methoden gibt einen Maßstab für die Menge der vorhandenen Aminoverbindungen.

Einen Apparat zur Bestimmung des Volumgewichts der Saccharose beschreiben Vl. Stanek und K. Sandera[5]), der darauf beruht, daß man bekannte Mengen Zucker in demselben auflöst und aus

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 34 (1933). — [2]) Kondensationsdextrine des Invertzuckers, Spengler-Frühling, Zuckeruntersuchung, 10. Aufl., S. 130/131 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 299 (1928). — [4]) Assoc. Official. Agr. Chem. Official a. Tentative Methods 3. ed. S. 370 (1931). — [5]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republik **56**, 396 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 455 (1932).

der Messung des Luftvolumens und der bekannten Gewichtsmenge das Volumgewicht berechnet.

Auf die Eigenschaft der optisch aktiven Nichtzuckerstoffe, in stark saurer Lösung optisch inaktiv zu sein, gründet J. H. Zisch[1]) eine Bestimmungsmethode derselben und der Raffinose, indem er zuerst die Polarisation in stark saurer Lösung und dann, nach der Neutralisation mit Ammoniak, in neutraler ausführt. Aus dem Unterschied beider Werte erhält man, nach Anbringung einer Korrektur, die Polarisation der Nichtzuckerstoffe und unter Berücksichtigung dieser dann die wahre Polarisation der Saccharose und Raffinose. Der Gehalt derselben läßt sich auf Grund der üblichen Formeln unter Benutzung der Werte für die wahre direkte und Inversionspolarisation in saurer Lösung ermitteln. In der Arbeit wird eine eingehende Arbeitsvorschrift gegeben, mit der eine große Genauigkeit der Bestimmung erzielt werden soll.

Bei Versuchen zur Bestimmung der Gluconsäure fand F. de Carli[2]), daß dieselbe, die als Calciumsalz nur eine geringe optische Drehung besitzt, in ihrer Verbindung mit neutralem Wismutnitrat eine ausgesprochene optische Aktivität zeigt, die sich zur Bestimmung der Gluconsäure gut eignet. Zu seinen Versuchen fügte er zu wechselnden Mengen von 0,5—2,0 *g* Gluconsäure 20,0 *g* Wismutnitrat (neutrales mit 5 Mol. Krystallwasser) hinzu und sodann, zur Vermeidung einer Hydrolyse, 30 *ccm* 3 n-Salpetersäure und füllte die Lösung auf 100 *ccm* auf. Nachdem dieselbe auf eine Temperatur von 15° gebracht war, wurde im 20 *cm*-Rohr bei Natriumlicht polarisiert. Aus dem Drehungsvermögen konnte er die verschiedenen Mengen an Gluconsäure feststellen.

Es werden auch mit gutem Erfolg ausgeführte Kontrollversuche mit den handelsüblichen Calciumgluconatlösungen beschrieben.

Die von E. Darmois und M. Murgier[3]) ausgeführten Versuche über den Einfluß von Molybdaten auf das Drehungsvermögen der Xylose führten zu der Annahme, daß eine Verbindung von der Zusammensetzung $MoO_4HNa.2\,C_5H_{10}O_5$ existiert, die ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_V = 49{,}8$ besitzt.

Eine Abänderung der Seliwanoffschen[4]) und der Ihl-Pechmannschen[5]) Fructosereaktionen gibt C. I. Kruisheer[6]), bei der der störende Einfluß der Aldosen (Glucose, Galactose u. a.) ausgeschaltet wird, sowie ebenso auch der von Di- und Polysacchariden, so daß die Reaktion auch zur colorimetrischen quantitativen Bestimmung verwendet werden kann. Der störende Einfluß der Aldosen wird dabei durch Oxydation derselben zu Hexonsäuren mittels Hypojodits nach dem Verfahren nach G. Romijn[7]) beseitigt und der Jodüberschuß, der beim nachherigen Erhitzen mit Salzsäure zu Gelbfärbungen und Zersetzungen führt,

[1]) Facts about Sugar **27**, 211 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1539 (1932). — [2]) Annali Chim. Appl. **21**, 465 (1931). — [3]) Compt. rend. **195**, 707 (1932). [4]) Vergl. diese Ztschrft. **33**, 230 (1894); **40**, 559 (1901). [5]) Chem. Ztg. **9**, 451 (1885); vergl. auch diese Ztschrft. **48**, 200 (1909). — [6]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 273 (1932). — [7]) Diese Ztschrft. **36**, 349 (1897).

als Cuprojodid ausgefällt. Das bei der Erhitzung mit Salzsäure sich bildende Oxymethylfurfurol wird dann mit Diphenylamin [Reaktion nach Ihl-Pechmann[1])], oder Resorcin [Reaktion nach Th. Seliwanoff[2])] nachgewiesen. Ist die Reaktion in der weiter unten angegebenen Arbeitsweise auch noch nicht völlig spezifisch, so wird bei ihr doch vor allem die Wirkung der Glucose ausgeschlossen und ebenso auch der störende Einfluß von Lactose, Maltose und anderen Di- und Polysacchariden auf ein Minimum reduziert. Kruisheer gibt für die Ausführung der Reaktion zwei Arbeitsvorschriften, und zwar eine für reine Zuckerlösungen und eine zweite zur Anwendung bei Harnuntersuchungen.

Bei reinen Zuckerlösungen, die nicht mehr als 2% Zucker enthalten sollen, pipettiert man 2 *ccm* in einen 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben oder in ein Zentrifugierglas und versetzt dieselben mit 0,5 *ccm* 4 n-Natronlauge und 2 *ccm* 0,1 n-Jodlösung (13 *g* Jod und 15 *g* KJ zu 100 *ccm* gelöst). Man läßt 5 Minuten stehen und gibt dann 4 *ccm* konz. (12 n)-Salzsäure und 4 *ccm* Kupfersulfatlösung (25 *g* $CuSO_4 . 5 H_2O$ zu 100 *ccm* gelöst) hinzu und entfernt das ausgeschiedene Jod durch tropfenweise Zugabe von Natriumsulfitlösung (20 *g* $Na_2SO_3 . 7 H_2O$ zu 100 *ccm* gelöst), bis die Flüssigkeit nur noch die Rahmfarbe des Cuprojodids zeigt. Jetzt zentrifugiert man den Bodensatz ab oder gießt alles in ein Reagensrohr und läßt ihn sich absetzen. Von der klaren oder nur noch gering getrübten Flüssigkeit pipettiert man 8—10 *ccm* in ein geräumiges Reagensröhrchen, gibt entweder 10 Tropfen einer 20%igen alkoholischen Resorcin- oder einer ebenso starken alkoholischen Diphenylaminlösung zu und stellt das Röhrchen auf 15 Minuten in ein Becherglas mit siedendem Wasser. Eine auftretende Rot-, bezw. Blaufärbung zeigt Fructose an. Bei sehr schwachen Färbungen kann man dieselben durch Ausschütteln mit 2 *ccm* Amylalkohol oder verflüssigtem Phenol nach vorheriger Abkühlung dem Auge sichtbar machen.

Die Diphenylaminprobe gab noch bei 0,002% Fructose eine positive Reaktion, während die Resorcinprobe sich als etwas schwächer erwies. Proben mit 2% Glucose, Mannose, Galactose, Xylose und Arabinose gaben keine Färbungen, wobei darauf hingewiesen wird, daß dieses Ergebnis bei einigen dieser Zucker erst nach mehrfachem Umkrystallisieren erhalten wurde, dieselben also offenbar noch Ketosen enthielten.

Zur Anwendung der Reaktion bei Harn muß dieser auf ein spezifisches Gewicht von 1,006 gebracht werden, wozu man normalen Harn von 1,024 spezifischem Gewicht entweder aufs Vierfache verdünnt oder entsprechend weniger in Arbeit nimmt. Sehr konz. Harne bringt man vorher auf ein spezifisches Gewicht von 1,024. Außerdem empfiehlt sich vorher eine Klärung des Harns mit Bleiacetat und Natriumphosphat, wozu man 80 *ccm* des Harns mit 30 *ccm* einer Lösung von halbbasischem Bleiacetat versetzt und den Niederschlag abzentrifugiert. Zu 25 *ccm* der klaren Flüssigkeit setzt man dann 11,5 *ccm* gesättigte Natriumphosphat-

[1]) Chem. Ztg. **9**, 451 (1885); vergl. auch diese Ztschrft. **48**, 200 (1909). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **33**, 230 (1894); **40**, 559 (1901).

lösung zu und klärt von neuem. Von diesem jetzt auf die Hälfte verdünnten Harn unterwirft man 1 *ccm* der Hypojoditbehandlung wie oben angegeben.

Ungeklärter fructosefreier Harn gibt wohl eine farblose Flüssigkeit, nach dem Ausschütteln zeigt sich jedoch eine schwache Graufärbung. Normale Harne gaben stets negative Reaktionen, während man noch 0,05% Fructosezusatz deutlich erkennen konnte. Diabetischer Harn mit 1,05% Glucose gab keine Reaktion und ebenso normaler Harn mit 4% Glucosezusatz, während ein Zusatz von 1% Lactose eine eben noch wahrnehmbare positive Reaktion zeigte.

Die nur teilweise aufgehobene Störung durch Lactose, Maltose usw. wird darauf zurückgeführt, daß bei der Oxydation mit Hypojodit wohl die freien, nicht aber die eingeschlossenen Aldehydgruppen oxydiert werden.

Zur Bestimmung von Verunreinigungen in Reinzuckern haben J. A. Ambler und S. Byall[1]) verschiedene Arbeiten veröffentlicht. Zur Bestimmung des Stickstoffs wenden sie bei Bestimmung des Gesamtstickstoffs die Methode nach Kjeldahl an und bestimmen dann den Stickstoff im Destillat durch Neßlerisation. Zur Bestimmung des Proteinstickstoffs wird das Protein zuerst als Tannat gefällt und dann im Niederschlag der Stickstoff ebenso wie der Gesamtstickstoff bestimmt. Zur Bestimmung des Stickstoffs der α-Aminosäuren und verwandter Verbindungen bedienen sich die Verfasser der Ninhydrinreaktion[2]), während sie Nitrate nach Reduktion mit Devardascher Legierung als Ammoniak durch Neßlerisation des Destillats bestimmen. Zur Bestimmung von Nitriten bedienen sie sich der colorimetrischen Methode nach P. Grieß[3]) in der von L. Ilosvay[4]) vorgeschlagenen Modifikation. In der Arbeit werden alle zu den verschiedenen Bestimmungen notwendigen Reagenzien aufgeführt, sowie auch ausführliche Arbeitsvorschriften mitgeteilt, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde.

Bestimmung von Phosphorsäure und Kieselsäure. Da die früher[5]) angegebene Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure ungenau ist, weil die Werte durch Kieselsäure beeinflußt werden, haben Byall und Ambler[6]) dieselbe dahin abgeändert, daß es jetzt auch möglich ist, gleichzeitig mit ihr auch den Kieselsäuregehalt festzustellen. Die dazu erforderlichen Lösungen sind dieselben wie früher, nur kommen noch eine Essigsäure von 25Volum-% und eine Mischung von gleichen Teilen Kalium- und Natriumcarbonat hinzu. Zu ihren Versuchen benutzten die Verfasser eine Silicatlösung, die der Phosphatlösung äquivalent war.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure und Kieselsäure zusammen vermischt man 5 *g* Zucker mit 0,2 *g* der Alkalicarbonatmischung in einer reinen Platinschale gut, verascht im elektrischen Ofen bei 550° und erhitzt darauf über freier Flamme bis zur klaren Schmelze. Diese löst man

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 34 (1932). — [2]) s. S. 139. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **18**, 597 (1879). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **33**, 223 (1894). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 397 (1932). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 325 (1932).

nach dem Erkalten in 15 *ccm* kaltem Wasser, neutralisiert mit 1 *ccm* 25%iger Essigsäure, filtriert in einen Neßlercylinder und gibt zum Filtrat und Waschwasser die Reagenzien in der früher angegebenen Reihenfolge hinzu, füllt auf 100 *ccm* auf, mischt gut durch und colorimetriert nach Ablauf von 30 Minuten. Sollte die Lösung durch Eisen gelb gefärbt erscheinen, so verwendet man bei der Besichtigung ein gelbes Lichtfilter, sowohl bei der zu untersuchenden, als auch bei den Vergleichslösungen. Nebenbei wird ein Blindversuch mit allen Reagenzien ausgeführt, dessen Wert vom Resultat in Abzug zu bringen ist.

Die Gesamtphosphorsäure wird ebenso bestimmt, doch wird die Mischung des Zuckers mit den Alkalicarbonaten nur verascht, nicht auch geschmolzen. Die Lösung der Asche wird mit Salpetersäure angesäuert. Die vorhandene Kieselsäure wird durch wiederholtes Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbad abgeschieden und durch Filtration entfernt. Im Filtrat nebst dem Waschwasser wird dann die Gesamtphosphorsäure wie oben bestimmt.

Die anorganische Phosphorsäure wird wie früher bestimmt, da hier die Kieselsäure nicht stört.

Die Berechnung der Resultate geschieht wie folgt:

Kieselsäure: Der Wert der Gesamtphosphorsäure wird vom Werte für Phosphorsäure + Kieselsäure abgezogen und der verbleibende Rest mit 0,0363 multipliziert, wodurch man den Wert der Kieselsäure in *mg* erhält. Durch weitere Multiplikation desselben mit 200 errechnet sich die Anzahl *mg* in 1 *kg*.

Anorganische Phosphorsäure: Der erhaltene Wert wird mit 0,0287 multipliziert und dann abermals mit 100, um den Gehalt in *mg*, bezogen auf 1 *kg*, zu ergeben.

Organische Phosphorsäure: Ihr Wert wird erhalten durch Subtraktion der Hälfte des für anorganische Phosphorsäure gefundenen Wertes von der Gesamtphosphorsäure und Multiplikation dieses Wertes mit 0,0287. Das Produkt, multipliziert mit 200, ergibt den Gehalt in *mg* bezogen auf 1 *kg*.

Direkte Bestimmung der Chloride. Da die Chloride beim Veraschen der Produkte der Zuckersiedereien häufig verloren gehen, schlagen Ambler und Byall[1]) eine direkte titrimetrische Bestimmung in den Produkten vor. Da die Konzentration der Zuckerlösungen die gewichtsanalytische Bestimmung unmöglich macht, haben die Verfasser die Titration nach Mohr mit gutem Erfolg angewendet, denn wenn auch die Koagulation des Silberchlorids durch die Zuckerlösung verhindert wird, so zeigt der Indikator doch genau das Verschwinden der Chlor-Ionen an. Zur Bestimmung löst man 100 *g* Zucker in 150 *ccm* Wasser, setzt 0,5 *ccm* gesättigte Kaliumchromatlösung zu und titriert mit 0,02 n-Silbernitratlösung. In einer Tabelle werden die in verschiedenen Zuckerproben gefundenen Mengen Chlor-Ion angegeben.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 379 (1932).

Eine neue Methode zur Bewertung von Rohzuckern stützt J. Pucherna[1]) auf die Beziehungen zwischen der analytisch ermittelten und der in der Praxis festgestellten Affinierbarkeit, die noch besser ausfällt, wenn auch die Farbe der Versuchsaffinade berücksichtigt wird.

Eine vereinfachte konduktometrische Methode zur Bestimmung der Affinierbarkeit von Rohzuckern, die sich auf die Bestimmung der Leitfähigkeit und der Polarisation des Affinationsablaufes gründet, beschreibt K. Sandera[2]). Unter Verwendung der Ergebnisse der üblichen Analyse, wie Polarisation und Aschebestimmung, kann eine Wertzahl gefunden werden, die die Affinierbarkeit deutlich charakterisiert. In der Arbeit werden Anwendungsbeispiele und Differenzen der verschiedenen Methoden mitgeteilt. Ferner gibt K. Sandera[3]) zur Bestimmung der Trübung in den Säften und Lösungen der Zuckerfabrikation eine einfache Einrichtung bekannt, die aus einem einfachen Nephelometer besteht, bei welchem ein durch verdünnte Melasse filtriertes Licht verwendet wird, da so die ultravioletten Strahlen, die die Luminiscenz verursachen, absorbiert werden, wofür praktisch eine Schichtstärke von 0,2 *mm* genügt.

Über die Verwendung von Melasse als Grundlösung zum Studium der Adsorption in der Zuckerfabrikation liegen von V. Maštalíř[4]) zwei Arbeiten vor. In der ersten beschäftigt er sich mit der Bereitung der Lösungen für die Colorimetrie, wobei er das Pulfrichsche Photometer empfiehlt. Sodann wird auf den Einfluß der Temperatur auf den Farbton der Lösungen hingewiesen und festgestellt, daß ein Vorwärmen der Melasse einen höheren Wert an Farbeinheiten und eine Verringerung der Entfärbungsfähigkeit bewirkt, was auch bei einem Zusatz von Saccharose unter gleichzeitigem Erwärmen in Erscheinung tritt.

Die zweite Arbeit[5]) beschäftigt sich mit der Filtration und dem Einfluß des p_H-Werts. Hier wird die Filtration über Kieselgur empfohlen, die in größerer Menge ein bedeutendes Entfärbungsvermögen besitzt, namentlich aber die Entfärbung mit Aktivkohle erleichtert. Auch eine vorausgehende Entfärbung mit Aktivkohle und nachherige Filtration über Kieselgur bewirkt eine starke Entfärbung. Beim Stehenlassen, besonders solcher mit Kieselgur behandelter Lösungen, verändert sich die Dispersität der Melassefarbstoffe. Alkalisierung der alkalischen Melasse bewirkt bedeutende Veränderungen derselben, während beim Ansäuern zuerst eine Aufhellung und nachher eine scheinbare Verdunkelung eintritt, die auf der Ausfällung von Farbstoffen beruht, sich aber durch Filtration beseitigen läßt.

---

[1]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republik **56**, 575 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2554 (1932). [2]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republik **56**, 565 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2251 (1932). [3]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republik **56**, 549 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2120 (1932). [4]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republik **56**, 205 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2249 (1932). [5]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republik **56**, 337 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 455 (1932).

H. Buse[1]) bespricht die Standardmuster Elsdorf und ihre Anwendung, wobei er darauf hinweist, daß ein Zucker eindeutig durch die Feststellung seines Aschegehaltes und die Ermittlung seiner Farbzahl durch Vergleich mit der Elsdorfer Standardreihe charakterisiert werden kann. Die letztere gründet sich auf die Parallelität zwischen Aschegehalt und Farbe und umfaßt Zucker von 6—200.

In einer Arbeit über die Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Aschegehalt bei Zuckersirupen und Melassen zeigen I. Lorge, L. Sattler und F. W. Zerban[2]) an einer empirischen Formel, daß man den Aschegehalt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach Zusatz von Salzsäure, Phosphorsäure und Kaliumhydroxyd, aber ohne Zugabe von Saccharose bestimmen kann. Die in der früheren Arbeit[3]) angegebene Formel hatten die Verfasser danach berechnet, daß sie 4,5 *g* reiner Saccharose zu 0,5 *g* der Probe zusetzten und erst dann auf 100 *ccm* auffüllten.

Für Ware, die aus guten Fabriken stammt, kann, wie an 149 Mustern erprobt worden ist, die Aschebestimmung durch Leitfähigkeitsmessung ohne Saccharosezusatz erfolgen, wobei dann die Formel

$$\%\text{Asche} = 0{,}01556\,K - 0{,}001125\,K_1 - 0{,}00623\,K_2 - 0{,}000219\,K_3 + 3{,}083$$

anzuwenden ist. In der Arbeit wird die genaue Herleitung der Formel ausgeführt und nachgewiesen, daß mit derselben die Asche mit einem Fehler von 3 T. in 93 T. berechnet werden kann, während für die chemisch ermittelte Asche ein Fehler von 3 T. in 50 T. zulässig ist.

Da die Bestimmung der Feuchtigkeit in viscosem Material, wie Honig und Sirup, bei der Destillationsmethode leicht zu Zersetzungen oder beim Trocknen im Vakuum zu Krystallisationen führt, so haben E. W. Rice und P. Boleracki[4]) eine neue Methode ausgearbeitet, die bei den vielen, von ihnen ausgeführten Versuchen gute Resultate gegeben hat und sich in Speziallaboratorien wohl praktisch bewähren dürfte. Sie besteht darin, daß man einen Tropfen im Gewicht von 0,25—0,5 *g* zwischen zwei Silberbleche bringt, diese nach dem Wägen auf eine 60 -70° warme Glasplatte legt und nun durch Walzen mit einer Gummi- und dann einer Holzwalze den Tropfen gleichmäßig verteilt. Dann nimmt man die Bleche auseinander, trocknet im Trockenschrank, legt die Bleche wieder aufeinander und wägt.

Zu den Reaktionen des Glycerins und Mannits gibt L. Ekkert[5]) einen Beitrag, indem er verschiedene Farbreaktionen dieser Alkohole genauer beschreibt. So gibt Glycerin mit Kodein und Schwefelsäure Blaufärbungen, während mit Resorcin und Schwefelsäure tiefrote Färbungen eintreten. Mannit gibt ohne vorherige Oxydation mit Resorcin, α-Naphthol, β-Naphthol oder Kodein in Mischungen mit Alkohol und Schwefelsäure ebenfalls recht charakteristische Färbungen, wobei

[1]) Ztschrft. d. Vereins deutsch. Zuck.-Ind. **82**, 553 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2381 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 435 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 453 (1932). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 11 (1933). — [5]) Pharm. Zentralhalle **73**, 339 (1932).

mit Resorcin gelbliche bis blutrote, mit α-Naphthol hellrosa bis rubinrote und mit β-Naphthol hellsmaragdgrüne Färbungen auftreten. Diese Färbungen variieren in der Farbtiefe je nachdem, ob man die Mischungen erwärmt oder nicht. Auch die im Quarzlicht auftretenden Farbunterschiede werden angegeben. W. Dehio.

Stärke. Zur Analyse von Stärkeprodukten geben A. P. Schulz und G. Steinhoff[1] [2]) zwei Arbeitsvorschriften. Zur Aschebestimmung[1]) mischen sie 5—10 *g* Kartoffelstärke mit 10 *ccm* 1,9885%iger Magnesiumacetatlösung in 80%igem Alkohol und veraschen nach 5 Minuten langem Stehen über der Flamme. Vom Aschegewicht werden 50 *mg* für das Magnesiumsalz in Abzug gebracht.

Zur polarimetrischen Stärkebestimmung[2]) dispergiert man 0,5 *g* Mehl in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit 5 *ccm* Wasser und verkleistert durch Zugabe von 1 *ccm* 10%iger Lauge oder Ammoniak. Nach Zugabe von 10 *ccm* 3%igem Wasserstoffsuperoxyd erhitzt man bis zum Klarwerden auf einem siedenden Wasserbad, wozu 3—4 Minuten genügen, kühlt sofort ab und neutralisiert mit Essigsäure gegen Phenophthalein. Wenn nötig, klärt man die noch nicht aufgefüllte Lösung durch Zusatz von je 3 *ccm* 15%iger Kaliumferrocyanid- und 30%iger Zinksulfatlösung, füllt auf und polarisiert. Bei dieser Methode ist $(\alpha)_D = 193{,}6$.

Beim Verfahren nach Lintner-Belschner[3]) ist auf Einhaltung einer unter 20° liegenden Temperatur zu achten, ebenso darf die Salzsäureeinwirkung nur bis zur Dispergierung dauern und sollen zur Klärung höchstens 5 *ccm* einer 4%igen Natrium-phosphorwolframatlösung angewendet werden. Das Ablesungsergebnis ist hier für jeden *ccm* um $^2/_3$% zu erhöhen. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. H. Brückner.

Internationale Regeln für die Untersuchung von Sämereien hat L. Bussard[4]) auf dem 6. internationalen Kongreß für Samenprüfung aufgestellt. Es ergibt sich, daß z. Z. noch keine völlig einheitlichen Normen festgelegt werden können, da die handelsüblichen Begriffe von Reinheit und Keimfähigkeit usw. in verschiedenen Ländern verschieden sind. Die Vorschläge von Bussard sind demnach als (allerdings recht beachtenswerte) Anregungen zu bezeichnen. Eine allgemeine Annahme als bindende Vorschriften konnten sie nach Lage des Falles nicht finden. Wir verweisen die speziell an der Frage interessierten Leser auf das Original. K. Fresenius.

Über die Analyse von Pflanzenmaterial haben S. A. Waksman und K. R. Stevens[5]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, in der

[1]) Ztschrft. f. Spiritusind. **55**, 178 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2382 (1932). [2]) Ztschrft. f. Spiritusind. **55**, 83 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3237 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **59**, 36 (1920). — [4]) Ann. falsific. **44**, 484 (1931). [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 167 (1930).

sie auf die Schwierigkeiten hinweisen, alle vorhandenen Bestandteile in frischem, getrockneten sowie teilweise zersetzten Pflanzenmaterial zu erfassen, und die bisherigen Methoden kritisieren. Sie schlagen ein Verfahren zur Schnellanalyse vor, bei dem sie sich aber auch ihrerseits auf die Ermittlung bestimmter Gruppen von Bestandteilen beschränken.

Für die Ausführung der von den Verfassern vorgeschlagenen Analyse sind zwei Portionen von je 5 *g* ausreichend. Es wird bestimmt:

1. Ätherlöslicher Anteil, durch 16—24stündiges Extrahieren im Soxhletapparat und Trocknen des Extraktes bei 100°.

2. Kaltwasserauszug. Der Rückstand der Ätherextraktion wird 24 Stunden lang mit 150 *ccm* destilliertem Wasser behandelt. Man filtriert durch ein gewogenes Filter und wäscht 2—3mal aus.

In Anteilen der Wasserlösung bestimmt man a) den reduzierenden Zucker, b) den bei 100° getrockneten Eindampfrückstand und den Glührückstand, c) den Stickstoff nach Kjeldahl, d) gegebenenfalls den Nitratstickstoff.

3. Heißwasserauszug durch 3stündiges Kochen des vom Filter abgespritzten Rückstandes von 2 mit 150 *ccm* Wasser und Bestimmung der hier gelösten Stoffe entsprechend 2b) und c).

4. Alkohollösliches. Der Rückstand von 3 wird 2—3 Stunden am Rückflußkühler mit 95%igem Alkohol gekocht. Nach Filtration wird die Lösung eingedampft; Extrakt und Rückstand werden bei 80—100° getrocknet.

Die Summe dieser Werte und der in 1—3 erhaltenen Mengen löslicher Stoffe + Wassergehalt soll 100% betragen.

5. Hemicellulose. Der Rückstand der Alkoholextraktion wird mit 150 *ccm* 2%iger Salzsäure 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Unlösliche wird abfiltriert, säurefrei ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die salzsaure Lösung wird mit Natronlauge neutralisiert und gegebenenfalls filtriert. In derselben bestimmt man den reduzierenden Zucker, der, mit 0,9 multipliziert, die Hemicellulose[1]) ergibt.

6. Cellulose. Aliquote Anteile des Rückstandes der Salzsäurekochung zu je 1 *g* werden mit je 10 *ccm* 80%iger Schwefelsäure innig durchtränkt, nach 2½ Stunden mit 150 *ccm* Wasser übergossen und 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. In der Lösung wird der reduzierende Zucker bestimmt. Er entspricht (× 0,9) der (so völlig in Lösung gebrachten) Cellulose.

7. Lignin. Von in 6 erhaltenen getrockneten und gewogenen Rückständen wird einerseits die Asche, andererseits der Stickstoff bestimmt.

Die Differenz des Gesamtgewichtes des Rückstandes von 6 und der Asche + (Stickstoff × 6,25) ergibt das Lignin.

8. Protein. Der Gesamtstickstoff, vermindert um den wasserlöslichen Stickstoff, × 6,25 ist das Rohprotein.

---

[1]) Stärke ist in einem besonderen Anteil der ursprünglichen Substanz nach Enzymeinwirkung und Inversion als Zucker zu bestimmen und von der Hemicellulose abzuziehen.

Die Verfasser bringen in 6 Tabellen ausführliche Belege zu ihren Untersuchungen sowohl über frisches Pflanzenmaterial als auch über solches, welches durch Fäulnis, Einfluß der Luft, zugesetzte anorganische Salze und Torfbildung verändert sind. Der Analysengang soll ermöglichen, über 88—95% der Gesamtbestandteile des Pflanzenkörpers Rechenschaft abzulegen, Einsicht in die chemische Zusammensetzung zu erhalten und den Verlauf der Umwandlung der verschiedenen Baustoffe zu verfolgen, welche sie beim Abbau im Verdauungstrakt der Tiere, im Komposthaufen oder im Boden erleiden. Ausführliche Übersicht über Kritik bisheriger Methoden und Literaturnachweise sind im Original einzusehen. Ob sich das komplizierte System der Analyse, bei der Verarbeitung so kleiner Mengen und Anwendung so vieler aufeinander folgender Operationen tatsächlich als zuverlässig erweist, kann nur beurteilt werden, wenn auch von anderen Autoren Erfahrungen mit der Methode vorliegen.

Über die Exaktheit der Kieselsäurebestimmung bei der chemischen Pflanzenanalyse haben A. Rippel, G. Behr und H. Wiangke[1]) eine Studie veröffentlicht. Die Verfasser zeigen, daß, wenn, wie bisher vielfach üblich, die Kieselsäure in Pflanzen nach dem Veraschen durch Abscheiden mit Salzsäure, Abfiltrieren, Auswaschen und Glühen bestimmt wird, wobei ohne weiteres angenommen wird, daß die Kieselsäure keine anderen Elemente, etwa in Form unlöslicher Silicate zurückhalte, diese Arbeitsweise fehlerhaft ist. Selbst bei vorsichtigstem Veraschen werden besonders Calcium und Magnesium leicht von Kieselsäure festgehalten. Während Pfeiffer und Rippel[2]) fanden, daß eine Festlegung von Ca nur ganz unwesentlich und nur beim Veraschen der kieselsäurereichsten Teile des Hafers, den Ährchenspindeln, stattfinde, hat Cl. Newcomb[3]) dagegen nachgewiesen, daß Mangan und Eisen durch Kieselsäure in beträchtlichen Mengen festgehalten werden können, und L. D. Haigh[4]) macht darauf aufmerksam, daß Kalium in Gegenwart von Phosphaten festgehalten werden kann. Die Verfasser haben sich bemüht, diese Fragen nachzuprüfen, auch festzustellen, ob nicht in Pflanzen von vornherein schwerlösliche Silicate vorhanden sein können, und wählten dazu zwei besonders kieselsäurehaltige Arten von Schachtelhalm, Equisetum arvense und Equis. Schaffneri. Sie stellten fest, daß durch 2maliges Abrauchen mit Salzsäure nur 93,9% des Ca bei Equis. arvense, 79,3% des Ca und 69,3% des Mg bei Equis. Schaffn. gegenüber der Methode, durch Behandeln der Asche mit konz. H_2SO_4 und HF die Kieselsäure abzurauchen, gefunden wurden, daß also namentlich sehr beträchtlich Magnesium zurückgehalten werde. Diese Festlegung geht nicht ohne weiteres der Kieselsäuremenge parallel, sondern es scheint das Verhältnis der Stoffe, vielleicht auch die Menge anwesender Alkalien eine Rolle zu spielen. Bei sehr vorsichtigem Veraschen gelang es, die Festlegung noch wesentlich herabzusetzen, aber nicht völlig zu

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung **18**, 336 (1930). — [2]) Fühlings Landw. Ztg. **68**, 81 (S. 97) (1919). — [3]) Analyst **53**, 644 (1928); vergl. diese Ztschrft. **77**, 459 (1929). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **11**, 219 (1928); vergl. diese Ztschrft. **76**, 469 (1929).

unterdrücken. Zu Versuchen, die zeigen sollten, ob in den Pflanzen schwer zersetzliche Silicate vorgebildet seien, wurde außer den beiden Equisetum-Arten noch fein gemahlener, absolut trockner Senf mit 2,37% CaO, 0,54% MgO und 1,86% SiO_2 je 2mal bezw. 6mal mit 1%iger Essigsäure auf dem Wasserbad extrahiert, dann kurz aufgekocht, filtriert und ausgewaschen. Es zeigte sich, daß 2malige Extraktion nicht genügte, daß aber durch 6malige Extraktion Magnesium quantitativ, Calcium fast quantitativ in Lösung geht; im Rückstand blieb höchstens 1% des vorhandenen Calciums; ebenso, aber statt mit 1%iger Essigsäure mit 0,1 n-Salzsäure wurden die beiden Equisetumarten behandelt; von Equis. arv. blieben 0,96% des Ca und 7,5% des Mg, von Equis. Schaffn. 1,44% des Ca und 5,26 Mg im Rückstand, das ist viel weniger als bei den ersten Versuchen und ist vielleicht Adsorptionserscheinungen zuzuschreiben oder es liegen 1—2% des Ca und 5—6% des Mg in den beiden Arten in schwerlöslicher Form vor. Schließlich wurde noch versucht, Ca und Mg durch zugesetzte Kieselsäure künstlich festzulegen. Der Versuch mißlang, als dies durch Zusatz von Wasserglas geschehen sollte, denn das im Wasserglas enthaltene Alkali verhinderte die Festlegung, während durch Zusatz von kolloidaler Kieselsäure (die durch Salzsäurezusatz zu Wasserglas und Dialyse mit 1,78% SiO_2 hergestellt war) Werte erhalten wurden, die sich den bei veraschtem Equisetum erhaltenen Zahlen näherten.

Zusammenfassung: 1. Beim Veraschen können bis zu 30,8% des Mg- und bis zu 20,7% des Ca-Gesamtgehaltes beim Abrauchen mit Salzsäure ungelöst bleiben (Kalium und Phosphorsäure werden so nicht festgehalten); auch bei vorsichtigstem Veraschen ist solche Festlegung nicht zu verhindern, deshalb ist für genaue Untersuchungen stets der HF-Aufschluß notwendig. 2. Mit kolloidaler Kieselsäure, weitaus nicht so gut mit Wasserglaszusatz, läßt sich solche Festlegung künstlich erzeugen. 3. Extraktionsversuche mit sehr verdünnten Säuren zeigen, daß schwerlösliche Silicate in den Schachtelhalmsorten nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden konnten. Eine Reihe von Beleganalysen, in 6 Tabellen zusammengestellt, ist im Original einzusehen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Pflanzensubstanz haben R. R. Le G. Worsley und F. J. Nutman[1]) eine Methode angegeben, die speziell für Serienanalysen bestimmt ist.

Der Gesamtkohlenstoff wird bestimmt durch Verbrennung im Sauerstoffstrom in einer mit Bleisuperoxydasbest, drahtförmigem Kupferoxyd und Bleichromat beschickten Quarzglasröhre und Ermittlung der Menge des entstandenen Kohlendioxyds durch Messen des Verbrennungsgases vor und nach der Behandlung mit Alkalilauge in einer Gasbürette. Die benutzte Apparatur entspricht etwa der bei der technischen Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl benutzten. Die Substanz wird in einem kleinen Platinschiffchen in das Rohr geschoben. Nur bei flüchtigen Substanzen muß dieses kalt sein, meist kann das noch von

[1]) Ann. Botany **45**, 693 (1931).

der vorigen Bestimmung her heiße Rohr direkt benutzt werden, so daß eine Bestimmung nur 5 Minuten für die Verbrennung und 5 Minuten für die Absorption des Kohlendioxyds erfordert. Man kann durch Einschaltung eines Calciumchloridrohres auch den Wasserstoff bestimmen.

Für die Bestimmung der Kohlenhydrate als Zucker empfehlen die Verfasser die Methode von Hagedorn und Jensen[1]).

K. Fresenius.

Zement und Mörtelmaterialien. Auf die Bewertung von Portlandzement nach seiner Korngröße hat S. Dickson[2]) hingewiesen. Während nach den Richtlinien der British Standard Spezification nicht mehr als 10% des Zements auf dem 180-Maschensieb zurückbleiben sollen, beträgt der praktische Wert für die meisten Schnellbinderzemente weniger als 1%. Für die Zerlegung eines Zementpulvers in einzelne Fraktionen verschiedener Korngrößen wird dessen Windsichtung mit verschiedenen Luftgeschwindigkeiten vorgeschlagen. Die dabei erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung, wie nachstehende Tabelle lehrt.

Windsichtung eines Zementpulvers.

Luftgeschwindigkeit *mm*/Sek.	Rückstand Versuch A %	Versuch B %
3	11,0	10,0
2	17,8	15,5
1	35,1	32,3
0,45	51,7	48,0
0,15	65,5	66,1

Eine Zusammenstellung über die zweckmäßigsten Methoden zur Schnellbestimmung der Hydraulfaktoren in Zementen und Zementrohstoffen hat kürzlich F. W. Meier[3]) gegeben. Die in den letzten Jahren gesammelten Betriebserfahrungen haben immer mehr gezeigt, daß die gesteigerten Anforderungen an Güte und Gleichmäßigkeit der Zementerzeugnisse nur erfüllt werden können, wenn sowohl die in ihrer chemischen Zusammensetzung oft wechselnden natürlichen Rohstoffe als auch die Halb- und Fertigerzeugnisse laufend analytisch überwacht werden. Die Rohmischung ist nicht nur nach ihrer Kalkhöhe einzustellen, man hat vielmehr erkannt, daß die Ursache einer ungenügenden Zementqualität nicht selten in einem ungünstigen Verhältnis von Kieselsäure zu der Summe von Tonerde und Eisenoxyd liegt (Silicatmodul). In den synthetischen Zementen erlangen ferner der Silicat- ($SiO_2 : R_2O_3$) und der Eisenmodul ($Al_2O_3 : Fe_2O_3$) fast die gleiche Bedeutung für die Eigenschaften des erzeugten Gutes wie der Modul $CaO : (SiO_2 + R_2O_3)$. So können beispielsweise einerseits mit sehr

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **50**, 295 T (1931). — [3]) Zement **21**, 287, 305 (1932).

kieselsäurereichen Mischungen (Silicatmodul: 3—4), andererseits mit kieselsäurearmen Mischungen (Silicatmodul: 1,2—1,4) beste Festigkeiten erreicht werden.

1. Bestimmung der Kieselsäure. Über die zweckmäßigste Art der Bestimmung der Kieselsäure in Zementen und Hochofenschlacken ist bereits berichtet worden[1]). Die Bestimmung der Kieselsäure in technischen Portlandzementrohmehlen ist wie folgt durchzuführen:

1,5—2 *g* achatfeines Material werden im elektrischen Tiegelofen unter öfterem Umrühren mit einem Platindraht bei 800 $\pm$ 10° C bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Darauf wägt man etwa 1 *g* des geglühten Materials in einen weithalsigen mit Ausguß und Schliff versehenen Erlenmeyerkolben ein und bestimmt die Kieselsäure mittels Perchlorsäure in der für Zemente und Hochofenschlacke angegebenen Weise.

Die Genauigkeit der nach der neuen Methode erhaltenen Ergebnisse in Vergleich mit denen der Standardmethode ist aus nachstehenden Versuchswerten ersichtlich:

Nr.	Art des Materials	% SiO_2		
		Standardmethode	Neue Methode	Unterschied
1	Portlandzementrohmehl	13,47	13,43	— 0,04
2	„	15,03	15,00	— 0,03

Neben der raschen und einfachen Durchführbarkeit der Bestimmung der Kieselsäure nach dem Perchlorsäureverfahren liegt ein weiterer Vorteil der neuen Aufschlußmethode in der gleichzeitig mit ihr verbundenen Bestimmung des Glühverlustes und damit der Untersuchung an „definiertem" Ausgangsmaterial. Letzteres ist besonders wichtig, wenn die Rohmischung neben Kalk und Ton noch fremde Bestandteile, wie Pflanzenreste, Bitumen oder Brennstoffe enthält.

2. Bestimmung des Eisens, Aluminiums, Calciums und Magnesiums. Das Filtrat der Kieselsäurebestimmung (Filtrat 1) wird auf 500 *ccm* aufgefüllt; von diesem Volumen entnimmt man 250 *ccm* für die Bestimmung des Eisens, Aluminiums, Calciums und Magnesiums. Zunächst wird die Lösung durch Zugabe einiger Tropfen Perhydrol oxydiert, darauf erwärmt man sie auf 60° und gibt Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit gerade ammoniakalisch ist (Indikator Phenolphthalein). Der Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem, ammoniak- und ammoniumnitrathaltigen Wasser bis auf Chlorfreiheit ausgewaschen (Filtrat 2), daraufhin in Salzsäure gelöst und die Lösung auf 250 *ccm* aufgefüllt. 100 *ccm* dienen zur Bestimmung des Eisens (nach bekannten titrimetrischen Methoden), ein aliquoter Teil zur Bestimmung des Aluminiums durch gemeinsame Fällung mittels o-Oxychinolins nach R. Berg[2]) oder nach H. Th. Bucherer und F. W. Meier[3]), wobei die letztere den Vorzug verdient, da man bei ihr gleichzeitig den Calcium- und Magnesiumgehalt mitbestimmen kann.

[1]) F. W. Meier und O. Fleischmann, diese Ztschrft. **88**, 84 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **71**, 369 (1927). — [3]) Diese Ztschrit. **82**, 1 (1930).

3. Bestimmung der Schwefelsäure (ausgedrückt als Schwefelsäureanhydrid, SO_3). 100 *ccm* des Filtrats 1 werden auf 70—80° erhitzt; die darin enthaltene Schwefelsäure wird durch Fällung mit 0,1 n-Bariumchloridlösung nach der Filtrationsmethode[1]) bestimmt. Die Bariumsulfatfällung besitzt in der Zeiteinheit eine Tropfenempfindlichkeit von 1:164000, entsprechend 0,006 *mg* H_2SO_4/*ccm*.

Bei richtiger Arbeitseinteilung läßt sich nach der soeben beschriebenen Analysenvorschrift die Bestimmung der drei wichtigen Moduli in etwa 2 Stunden durchführen. Bei einem Vergleich der Ergebnisse zeigen sich nur geringe Unterschiede gegenüber den nach der Standardmethode erhaltenen Werten für Kieselsäure, Sesquioxyde und Calcium. Für Kieselsäure beträgt der Unterschied durchschnittlich +0,07%, für die Sesquioxyde — 0,08% und für Calciumoxyd — 0,12%. Die höheren Werte für Kieselsäure bestätigen die bei der Nachprüfung der Standardmethode festgestellte Tatsache, daß im Filtrat der zweiten Kieselsäureabscheidung noch durchschnittlich 0,1% gelöst bleibt. Dadurch stimmen auch die mittels der Oxychinolinmethode erhaltenen, um 0,08% zu niedrigen Werte der Sesquioxyde überein, wenn berücksichtigt wird, daß gelöst bleibende Kieselsäure die Fällung mit Ammoniak stark, die Oxychinolinfällung aber nicht beeinflussen kann.

Kritische Untersuchungen über die Bestimmungsmöglichkeiten der in vulkanischen Tuffen enthaltenen freien kolloiden Kieselsäure, die bei der Beurteilung der Verwendungsmöglichkeit eines Tuffs als Mörtelmaterial die wichtigste Rolle spielt, hat A. Steopoe[2]) veröffentlicht.

An eine geeignete Methode zur Bestimmung des reaktionsfähigen Kieselsäuregehaltes in Tuffen sind folgende Anforderungen zu stellen: die erhaltenen Ergebnisse sollen von der Feinheit der angewendeten Probe sowie von der Extraktionsdauer mittels der alkalischen Lösung unabhängig sein und die Kieselsäure soll quantitativ in Lösung gehen.

Diese Bedingungen werden bei Anwendung einer 10%igen Sodalösung, 1%igen Natronlauge oder einer 10% Soda und zugleich 1% Natriumhydroxyd enthaltenden Lösung sämtlich nicht erfüllt. Die erhaltenen Ergebnisse sind vielmehr sowohl von der Feinheit der Probe, als auch von der Extraktionsdauer abhängig.

Die Beurteilung der Güte eines Tuffs als Mörtelmaterial kann daher einwandfrei nur durch Bestimmung der Festigkeit von Probekörpern erfolgen.

Zur angenäherten Bestimmung des Gehaltes von abgebundenem Zement an freiem Kalk hat G. E. Bessey[3]) folgende Methode empfohlen.

Die gepulverte Probe wird auf 1000° erhitzt und unter Luftabschluß abgekühlt. Die Substanzprobe führt man in den oberen Teil eines Calori-

[1]) H. Th. Bucherer, diese Ztschrft. **59**, 297 (1920). — [2]) Bull. de Chim. pure et appl. de la Soc. Roumaine **33**, 11 (1931). — [3]) Dep. scient. ind. Res. Build. Res. Techn. Paper Nr. 9 (1930); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1344 (1932).

meters über, wartet Temperaturausgleich ab und läßt darauf die Substanz in das Calorimeterwasser fallen. Die infolge Hydratation auftretende Temperaturerhöhung bildet ein Maß für den Gehalt an freiem Kalk.

Die Eichung der Apparatur erfolgt mit Proben bekannten Kalkgehaltes. Bestimmungen wurden durchgeführt mit Kalkhydrat, hydratisiertem Portlandzement und Tonerdezement. Bei diesen Stoffen konnte unterhalb 550° keine Kohlensäureabspaltung und unterhalb 1000° keine Sulfatzersetzung beobachtet werden. Die Methode ist ferner anwendbar für Zementmörtel, Kalkmörtel, Kalksteine und Kalk-Puzzolanmörtel.

Eine Nachprüfung dieser Methode durch H. Rathke[1]) ergab, daß sie gegenüber der gebräuchlichen Glycerin-Alkoholmethode erhebliche Vorteile besitzt.

Kritische Betrachtungen über die chemische Untersuchung und die mechanischen Prüfungen von kaustisch gebranntem Magnesit, Sorelzement und Steinholz hat C. Büttner[2]) veröffentlicht. Auf Grund mehrjähriger Untersuchungen dieser Materialien hat der Verfasser folgende Untersuchungsmethoden als zweckmäßig erkannt.

Zur Bestimmung des Gehaltes an freiem Wasser wird eine Probe bei Raumtemperatur über konz. Schwefelsäure getrocknet; die Austreibung des Krystallwassers wird bei 190° bewirkt. Zur Ermittlung der flüchtigen Bestandteile wird eine Probe bei 1300° geglüht; die abgespaltene Kohlensäure bestimmt man durch Absorption in Kalilauge, das Schwefeltrioxyd als Bariumsulfat. Die Differenz des gesamten Gewichtsverlustes und der Summe von freiem und Krystallwasser, Kohlensäure sowie Schwefeltrioxyd ergibt den Hydratwassergehalt.

Vergleichende Untersuchungen über die Wasseraufnahme von verschiedenen Magnesiten zeigten fernerhin entgegen dem Normenentwurf DIN 273, daß der Wassergehalt keinen Maßstab für die Lagerdauer des Magnesits darstellt.

Die Hauptschwierigkeit und damit die größte Fehlerquelle der chemischen Analyse des Magnesits liegt darin, daß infolge des hohen Magnesiumoxydgehaltes von letzterem leicht etwas in den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd und in das Calciumoxalat geraten kann, wodurch diese Gehalte auf Kosten des Magnesiumoxyds erhöht werden. Bei der Fällung von Eisen, Aluminium und Calcium ist daher größte Vorsicht und mehrfache Fällung notwendig.

Zur Ermittlung des Gehaltes an freiem Kalk wird folgende Arbeitsweise empfohlen. 1 *g* der Substanz wird in einem abgeschlossenen 200 *ccm*-Kolben mit 10%iger reiner aschefreier Saccharoselösung unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, worauf der freie Kalk lösliches Saccharat bildet. Man filtriert die Lösung schnell ab, um eine Ausfällung von Calciumcarbonat durch den Kohlensäuregehalt der Luft zu vermeiden, und titriert das in Lösung gegangene Calciumoxyd mit 0,5 n-Salzsäure

[1]) Zement **20**, 651 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 160 (1932). [2]) Chem. Ztg. **55**, 689, 710 (1931).

und Methylorange als Indikator zurück. Von dem erhaltenen Wert bringt man die lösliche Magnesiumoxyd- und Calciumcarbonatmenge in Abzug.

Im weiteren werden darauf die Methoden zur Bestimmung des Litergewichtes und der Siebrückstände von Magnesit, ferner der Konsistenz und des Abbindens von Sorelzementmasse kritisch besprochen.

Für die Bestimmung der Raumänderung und Zugfestigkeit von Sorelzement ist es oft nicht einfach, die Masse ohne Bildung von Hohlräumen gleichmäßig in die Formen einzubringen. Ferner müssen die Formen 24 Stunden lang mit einer Glasplatte bedeckt werden, da sich sonst bei manchen Magnesiten auf der der Luft ausgesetzten Seite Risse bilden.

Für die Untersuchung von Steinholz haben sich folgende Methoden als zweckmäßig erwiesen. Die Ungleichmäßigkeit der Zusammensetzung und die Ungleichheit seiner Komponenten erfordern hohe Mahlfeinheit der Probe und eine große Probemenge.

Die Trocknung soll bei 190° C erfolgen, um sämtliches mechanisch anhaftende Wasser und Krystallwasser zu entfernen. Bei der Bestimmung des Glühverlustes ist auf eine langsame Veraschung zu achten, um ein Verspritzen der Substanz zu vermeiden. Der Glühverlust setzt sich zusammen aus freiem, Krystall- und Hydratwasser, Chlor, Schwefeltrioxyd, Kohlendioxyd und organischer Substanz. Für die ausgetriebene Chlormenge ist daher die entsprechende Sauerstoffmenge dem Glühverlust zuzuzählen.

Für die Bestimmung der Holzsubstanz im Steinholz wird die Probe nur möglichst kurze Zeit mit 1%iger Salzsäure erwärmt, bis das Kohlendioxyd ausgetrieben ist. Höhere Salzsäure-Konzentrationen und längere Erwärmungsdauer bewirken eine beträchtliche Verzuckerung der Cellulose. So waren bei einem entsprechenden Versuch nach 30 Minuten langem Kochen von 1 *g* Kiefernholzspänen mit 200 *ccm* 1%iger Salzsäure bereits 11,6% der organischen Substanz in Lösung gegangen.

Der Chlorgehalt des Steinholzes wird durch Ausschütteln einer Probe mit Wasser bestimmt und dieser Wert auf Magnesiumchlorid umgerechnet. Der Gehalt an Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Kieselsäure, Calciumoxyd und Magnesiumoxyd wird wie bei Magnesit durch Analyse des Glührückstandes ermittelt. Aus dem Wert für Magnesiumoxyd läßt sich nach Abzug der dem Magnesiumchlorid entsprechenden Magnesiumoxydmenge die Menge des bei der Herstellung des Steinholzes verwendeten Magnesits ungefähr berechnen, wenn die Zusammensetzung desselben bekannt ist.

Für beschleunigte Gefrier- und Tauversuche als Prüfmethode von Beton werden nach einem Vorschlag von F. C. Lang und C. A. Hughes[1]) die Proben je 5 Minuten lang in heißes Wasser, in Eiswasser und 30 Minuten in Chlorcalciumlösung von — 18° eingelegt. Diese Probe ist je nach der Art des Materials bis zu 30mal zu wiederholen.

[1]) Proceed. Americ. Soc. testing Materials **31**, II, 435 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2987 (1932).

Durch Vergleichsversuche konnte festgestellt werden, daß die Versuchsausführung und die Zusammensetzung der Probe das Ergebnis wesentlich zu beeinflussen vermögen. Feinkörnige Sedimente, wie Kalkstein und Schiefer erfordern mehr und länger dauernde Gefrierversuche, die Dauerhaftigkeit grober Zuschläge entspricht der des aus ihnen hergestellten Betons. Von einer guten Zementpaste ist zu fordern, daß der Zerfall durch die Gefrierversuche mehr auf einer Zerstörung der Zuschläge als der Zementpaste beruht.

Einen Beitrag für die Bestimmung des Mischungsverhältnisses im Mörtel und Beton hat L. Schuster[1]) geliefert. Diese gestaltet sich mitunter recht schwierig, insbesondere, wenn die ursprünglichen Zuschlagstoffe nicht mehr zur Verfügung stehen. Ebenso läßt sich keine allgemein gültige Vorschrift angeben. In der Originalarbeit werden jedoch an Hand einzelner Beispiele die wichtigsten für die Praxis in Frage kommenden Fälle besprochen. Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Über das Verhalten von Mörtel und Beton bei hohen Außentemperaturen hat H. Vierheller[2]) berichtet. Die Außentemperatur bei der Herstellung von Beton ist auf dessen physikalische Eigenschaften ziemlich ohne Einfluß, da der Beton infolge der Wärmetönung seines Hydratationsprozesses und infolge der bei größeren Massen mit geringer ausstrahlender Oberfläche eintretenden Wärmestauung seine Temperaturverhältnisse aus sich selbst heraus bestimmt und somit von der Temperatur seiner Umgebung praktisch unabhängig ist. Aus diesen Gründen wendet sich der Verfasser gegen Ergebnisse von Haegermann[3]), der im Temperaturgebiet zwischen 22,5 und 28° eine auffallende Verzögerung des Abbindens und der Anfangserhärtung bei kleinen Probekörpern festgestellt hat. Ebenso konnte die von Haegermann beobachtete kritische Temperatur von 39° C, bei deren Überschreitung eine dauernde Festigkeitsschädigung eintreten sollte, nicht bestätigt werden. Im Gegenteil zeigten dem Handel entnommene Zemente, ein Tonerdezement, ein hoch- und ein höchstwertiger Portlandzement nach ihrer Mischung mit Normensand im Verhältnis 1:3 bei ihrer Verarbeitung bei gewöhnlicher Temperatur und bei 45° C ziemlich gleiche Festigkeitseigenschaften gegenüber Druck und Zug.

Weitere entsprechende Untersuchungen über Betonmischungen aus Tonerdezement und Kiessand bei Herstellungs- und Lagerungstemperaturen von 45° C ergaben ebenfalls kaum Festigkeitsschädigungen.

H. Brückner.

---

[1]) Tonind. Ztg. **55**, 224, 243 (1931). — [2]) Tonind. Ztg. **56**, 470 (1932). — [3]) Tonind. Ztg. **55**, 1430 (1931).

Methode zur schnellen Bestimmung geringer Calciummengen in Bodenlösungen.

Von

Dr. H. Beutelspacher.

Aus dem Pflanzenernährungs-Institut der Landw. Hochschule Hohenheim.

[Eingegangen am 15. November 1933.]

Zur Untersuchung der sehr niedrigen Salzkonzentrationen in natürlichen Bodenlösungen, die man z. B. durch Pressung nach von Wrangell gewinnen kann, sind sehr empfindliche Methoden notwendig, welche die für die Nährstoffversorgung der Pflanzen ausschlaggebenden Unterschiede in diesen niedrigen Konzentrationen mengenmäßig genau erfassen können. Für die Phosphorsäure, den Nitrat-, Ammoniumstickstoff und das Kalium sind sehr empfindliche und für Serienuntersuchungen geeignete Mikromethoden vorhanden.

Zur Feststellung geringer Calciummengen in Lösungen dagegen beruhen die bisher gebräuchlichen Methoden zum überwiegenden Teil auf Fällung als Oxalat. Die umständliche Ausführung der (wenig empfindlichen) Oxalatmethode und ihrer Modifikationen ist, zumal bei geringen Mengen an Untersuchungslösung, für den genannten Zweck ungeeignet.

Von A. Astruc, M. Mousseron und N. Bouissou[1]) liegt eine Methode vor, nach welcher das Calcium mit Na_2WO_4 gefällt und als Calciumwolframat bestimmt wird. Der Gang der Analyse ist kurz folgender: Die zu analysierende Lösung wird in ein Zentrifugengläschen gebracht, mit 5%iger Natriumwolframatlösung versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbad bei 70—80° erwärmt. Nach dem Zentrifugieren wird der Niederschlag so lang mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Zentrifugat keine Blaufärbung mit Titanchlorür gibt. Durch längeres Erhitzen auf dem kochenden Wasserbad wird das Calciumwolframat durch Behandeln mit 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 0,5 *ccm* Wasser zersetzt. Der Wolframsäure-Niederschlag wird durch Zentrifugieren mit n-Salzsäure gewaschen, um die letzten Mengen an Ca herauszulösen; dann wird der Rückstand in der Hitze mit 2 *ccm* 5%iger Kaliumcarbonat-Lösung gelöst, diese Lösung mit Salzsäure genau neutralisiert, mit 0,3 *ccm* n-Salzsäure versetzt und mit destilliertem Wasser auf 10 *ccm* aufgefüllt. Nach Zugabe von Titanchlorürlösung wird die Lösung colorimetriert.

[1]) Compt. rend. **190**, 376 (1930).

Die geschilderte Methode bildete die Grundlage zu einer Umarbeitung, die das Ziel verfolgte, diejenigen Mengen an Calcium, welche in natürlichen Bodenlösungen enthalten sein könnten, möglichst schnell, dennoch aber quantitativ hinreichend genau in Serienuntersuchungen zu bestimmen.

Untersuchungen über die einzuhaltenden Bedingungen bei der colorimetrischen Bestimmung der Wolframate.

Bei genauer Einhaltung der von Astruc, Mousseron und Bouissou gegebenen Vorschrift zur Herstellung der Vergleichsfarben trübten sich die Lösungen schon nach kurzer Zeit und erschwerten die Ablesung am Colorimeter. Aus diesem Grund mußte zuerst versucht werden, die Bedingungen zu finden, die eine haltbare Farbe ermöglichen können.

Bei der Zugabe eines Reduktionsmittels zur angesäuerten Alkaliwolframatlösung entsteht infolge Bildung eines Zwischenoxyds von der Zusammensetzung W_2O_5 eine schöne Blaufärbung. A. Travers[1]) hatte als erster zur Reduktion Titanchlorür verwendet, W. R. Schoeller und A. R. Powell[2]) nahmen Zinnchlorür oder Zink, B. Minz[3]) empfahl Hydrochinon, A. Petrowski[4]) Blei in Gegenwart von Phosphorsäure und Salzsäure. Eine sorgfältige Prüfung verschiedener Reduktionsmittel ergab, daß Titanchlorür weitaus am besten geeignet ist für die Erzeugung der Blaufärbung aus Wolframaten.

Der Einfluß des Säuregrades und der $TiCl_3$-Menge auf die Haltbarkeit, Intensität und Proportionalität der W_2O_5-Farbe mußten zuerst eingehend untersucht werden, weil Travers die Einzelheiten seiner Methode nicht beschrieben hat.

Nach Travers soll sich der Säuregehalt in bestimmten Grenzen halten. Werden zu 100 *ccm* Wolframatlösung bis 10 *ccm* n-Salzsäure hinzugefügt, so tritt keine merkliche Farbänderung ein, während bei größerer Säuremenge die Farbe zu verblassen beginnt und bei 50 *ccm* n-Salzsäure ganz verschwindet.

Eine Serie von je 1 *ccm* Na_2WO_4-Lösung (entsprechend 0,6 *mg* CaO) wurde mit 0,2 *ccm* verschieden konzentrierter Salzsäure versetzt (Normalität = 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 usw.). Bei den Salzsäurekonzentrationen oberhalb 0,5 n begann sich Wolframsäure abzuscheiden. Nach Zugabe von

---

[1]) Compt. rend. **165**, 408 (1917) und **166**, 416 (1917); vergl. diese Ztschrft. **57**, 462 (1918).

[2]) Engin. Mining Journ. **106**, 794 (1918); vergl. diese Ztschrft. **62**, 362 (1923).

[3]) Biochem. Ztschrft. **234**, 19 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 131 (1933).

[4]) Journ. chem. Ind. (russ.) **7**, 905 (1930); vergl. diese Ztschrft. **85**, 201 (1931).

1 *ccm* $TiCl_3$-Lösung, die mit Eisenchloridlösung (= 2 *mg* Fe im *ccm*) eingestellt wurde, war ein exakter Vergleich der Lösungen miteinander unmöglich. Es traten Trübungen auf und das kolloiddisperse Oxyd koagulierte bald. Ferner wurde mit steigender Wasserstoff-Ionen-Konzentration die Farbe immer violetter.

Es wurde unter Beibehaltung von 1 *ccm* Lösungsmenge die Eignung verschieden konzentrierter Titanchlorürmengen geprüft (entsprechend 0,5; 1; 2; 4; 8 und 20 *mg* Fe je *ccm*). Mit zunehmender $TiCl_3$-Konzentration steigt die Intensität der Färbung, hervorgerufen durch die Eigenfarbe des Reduktionsmittels, wie dies aus den Ergebnissen der Tab. 1 zu ersehen ist. Als Vergleichslösung wurde Lösung Nr. 3 gewählt.

Tabelle 1.

Nr.	1 *ccm* $TiCl_3$-Lösung entspricht *mg* Fe	Na_2WO_4-Lösung entsprechend *mg* CaO		Abweichung
		gegeben	gefunden	%
1	0,5	0,100	Unvergleichbar, da W_2O_5 koaguliert	—
2	1,0	0,100	0,092	− 8
3	2,0	0,100	0,100	—
4	4,0	0,100	0,108	+ 8
5	8,0	0,100	0,126	+ 26
6	20,0	0,100	Unvergleichbar wegen Rotfärbung	—

Die günstigsten Ergebnisse wurden bei einem größeren Überschuß von $TiCl_3$ erhalten. Am besten eignet sich die Titankonzentration, die im *ccm* 2 *mg* Eisen entspricht, bei geringeren Konzentrationen tritt schon innerhalb $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde Trübung auf, die das Colorimetrieren unmöglich macht. Auch die Haltbarkeit der Blaufärbung ist von der zugesetzten $TiCl_3$-Menge abhängig. Bei einer $TiCl_3$-Konzentration, entsprechend 10 *mg* Fe im *ccm*, war die Farbe nach 48 Stunden noch für colorimetrische Zwecke geeignet. Von der Anwendung einer konzentrierteren, also mehr als 2 *mg* Fe je *ccm* entsprechenden Titanchlorürlösung wurde aber abgesehen, da die W_2O_5-Konzentration infolge der starken Eigenfarbe des Titanchlorürs verschiedene Farbtöne aufweist.

Die Proportionalität der Farbintensität im Colorimeter mit der vorhandenen Wolframatmenge erwies sich in allen geprüften Fällen als praktisch ausreichend. So ergab eine Standardlösung, enthaltend eine 0,4 *mg* CaO äquivalente Natriumwolframatmenge in 1 *ccm* mit stärkerer verglichen, folgende Schichthöhen im Mikrocolorimeter:

Tabelle 2.

Na_2WO_4-Lösung äquivalent *mg* CaO	Standardlösung (Schichthöhe) berechnet	gefunden	Fehler in %
0,04	30,0	30,0	—
0,06	20,0	20,1	+ 0,50
0,08	15,0	15,1	+ 0,66
0,10	12,0	12,0	—
0,12	10,0	10,1	+ 1,0
0,15	8,0	8,2	+ 2,5
0,20	6,0	5,9	— 1,67

Demgemäß schienen die günstigsten Bedingungen zur colorimetrischen Bestimmung der Wolframate diejenigen zu sein, daß man zu 1 *ccm* der zu untersuchenden Lösung zuerst 0,2 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und hierauf 1 *ccm* $TiCl_3$-Lösung (entsprechend 2 *mg* Fe) hinzufügt. Das Farbmaximum ist sofort erreicht. Die Haltbarkeit der auf diese Weise erzeugten Farbe beträgt 2—3 Stunden; der mittlere Fehler übersteigt kaum 1%.

Die Ca-Bestimmung durch colorimetrische Messung der für die Fällung nicht verbrauchten Na_2WO_4-Lösung von genau bekanntem Gehalt.

Die ersten Versuche, die Wolframatmethode so zu vereinfachen, daß sie sich für Massenuntersuchungen eignet, ohne daß sie an Genauigkeit verliert, wurden wie folgt ausgeführt:

In spitz zulaufende, trockene Zentrifugengläschen wurde mittels Präzisionspipette 1 *ccm* einer neutralen Calciumsalzlösung gebracht, deren Gehalt im Bereich von 0,01—0,15 *mg* CaO lag, und 1 *ccm* Na_2WO_4-Lösung (genau äquivalent 0,2 *mg* CaO) hinzugefügt. Die Zentrifugengläschen wurden samt Inhalt gewogen und anschließend zwecks Beschleunigung der Calciumwolframatfällung in ein Wasserbad (70°) gesteckt. Nach der erfolgten Fällung wurde die Flüssigkeitsmenge mit Rücksicht auf die Verdunstung mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebracht und zentrifugiert. Vom Zentrifugat wurde genau 1 *ccm* herauspipettiert; darin wurde das Wolframat mit $TiCl_3$ colorimetrisch bestimmt.

Die Fällungszeit. Zum Zweck der Feststellung, innerhalb welcher Zeit das Calcium unter den genannten Bedingungen quantitativ gefällt wird, ist eine ganze Anzahl von Untersuchungen ausgeführt worden, von denen nur die wichtigsten angeführt sind. Je 1 *ccm*, enthaltend 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 und 0,1 *mg* CaO, wurde mit 1 *ccm* einer 0,2 *mg* CaO entsprechenden Natriumwolframatlösung versetzt. Nach verschieden langer Erwärmung im Wasserbad bei 70° und Ersatz des verdunsteten Wassers wurde colorimetriert, wobei sich die Zahlen in Tab. 3 ergaben.

Tabelle 3.

Fällungszeit in Minuten	Konzentration in *mg* CaO je *ccm*							
	angewendet	gefunden	angewendet	gefunden	angewendet	gefunden	angewendet	gefunden
20	0,02	0,000	0,04	0,016	0,06	0,025	0,08	0,035
40	„	0,005	„	0,026	„	0,050	„	0,079
60	„	0,008	„	0,034	„	0,058	„	0,080
80	„	0,010	„	0,039	„	0,059	„	0,081
100	„	0,020	„	0,041	„	0,060	„	0,079
120	„	0,020	„	0,040	„	0,060	„	0,080

Die Zeit zur quantitativen Fällung des Calciums als $CaWO_4$ hängt von der vorliegenden Ca-Menge ab. Als ausreichend für alle für unsere Zwecke in Betracht kommenden Mengen (von 0,02 *mg* CaO je *ccm* aufwärts) müssen wir eine mindestens 2stündige Fällungszeit betrachten.

Anwendungsbereich der Methode. Voruntersuchungen haben ergeben, daß in den meisten Böden die Calciumkonzentrationen der natürlichen, durch Pressung gewonnenen Bodenlösungen und der nach den Untersuchungsmethoden nach von Wrangell benutzten Wasserausschüttelungen sich in einem Bereich von 10—150 *mg* CaO je *l*, in seltenen Fällen auch darüber, bewegen können.

Tabelle 4.

Nr.	Analysiert wurde 1 *ccm* $Ca(NO_3)_2$-Lösung, enthaltend *mg* CaO	Im Mittel *mg* CaO gefunden	Analysenfehler %
1	0,010	0,0095	— 5,0
2	0,020	0,022	+ 10,0
3	0,030	0,029	— 3,3
4	0,040	0,040	—
5	0,050	0,048	— 4,0
6	0,060	0,064	+ 6,6
7	0,070	0,068	— 2,9
8	0,080	0,082	+ 2,5
9	0,090	0,090	—
10	0,100	0,098	— 2,0
11	0,120	0,115	— 4,2
12	0,140	0,143	+ 2,1

Es wurde demgemäß die Sicherheit und Genauigkeit der Wolframatmethode für diesen Konzentrationsbereich dadurch geprüft, daß in Calciumlösungen von Verdünnungen, welche dem genannten Kon-

zentrationsbereich entsprachen, mit einer 0,20 *mg* CaO entsprechenden Na_2WO_4-Lösung die Fällung vorgenommen wurde; durch Abzug der colorimetrisch ermittelten Wolframmengen wurden die vorliegenden CaO-Mengen ermittelt. Wie Tab. 4 (S. 165) zeigt, wird die Methode dem Konzentrationsbereich von 10—150 *mg* CaO je *l* mit hinreichender Genauigkeit gerecht.

Versuche zur Abkürzung der Analysenzeit. Das 2malige Wägen (vor und nach dem Erwärmen) ist für Serienuntersuchungen immer noch eine umständliche Belastung. Eine wesentliche Verkürzung und Vereinfachung ergab folgendes Verfahren:

1 *ccm* der Untersuchungslösung wurde in ein Porzellanschälchen oder Schälchen aus Jenaer Glas pipettiert, mit 1 *ccm* Natriumwolframatlösung versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Das Eindampfen dauert nur 10—15 Minuten. Nach dem Abkühlen wurden zu dem Rückstand mit der Präzisionspipette genau 2 *ccm* destilliertes Wasser als Lösungsmittel gegeben. Der Niederschlag wurde mit einem Glasstab zerrieben, welcher mit einer Gummikappe versehen war, und in das Zentrifugengläschen übergeführt. Nach dem Zentrifugieren wurde genau 1 *ccm* der klaren Lösung in ein Reagensgläschen pipettiert und der Wolframatgehalt in der oben angegebenen Art und Weise mit Titanchlorür colorimetrisch bestimmt.

Die Frage, ob die dem CaO äquivalente Natriumwolframatmenge nach dem Eindampfen restlos von den 2 *ccm* destilliertem Wasser aufgelöst wird, bejahen die Ergebnisse in Tab. 5.

Tabelle 5.

Nr.	Angewendet CaO *mg*	Gefunden nach dem Eindampfen in Schälchen aus Jenaer Glas *mg*	Porzellanschälchen *mg*
1	0,040	0,040	0,039
2	0,060	0,060	0,059
3	0,080	0,081	0,080
4	0,100	0,100	0,099
5	0,200	0,201	0,200

Auf diese Weise können innerhalb 1½—2 Stunden 24—48 Calciumbestimmungen ausgeführt werden. Wie aus Tab. 6 (S. 167) ersichtlich ist, bewegen sich die Fehler dieser abgekürzten Arbeitsweise zwischen ±3% der untersuchten Menge. Die Methode von Astruc, Mousseron und Bouissou erfordert bei gleicher Analysenzahl nicht weniger als einen ganzen Arbeitstag, ist sehr umständlich in der Ausführung und gibt Vergleichsfarben, die nicht haltbar sind.

Tabelle 6.

Nr.	CaO gegeben *mg*	CaO im Mittel gefunden *mg*	Abweichungen %
1	0,010	0,0097	— 3,0
2	0,020	0,0207	+ 3,5
3	0,030	0,0296	— 1,4
4	0,040	0,0400	—
5	0,050	0,0502	+ 0,4
6	0,060	0,0614	+ 2,3
7	0,070	0,0707	+ 1,0
8	0,080	0,0785	— 1,9
9	0,090	0,0886	— 1,6
10	0,100	0,1000	—
11	0,110	0,1136	+ 3,2
12	0,120	0,1212	+ 1,0
13	0,130	0,1280	— 1,5
14	0,140	0,1414	+ 1,0
15	0,150	0,1504	+ 0,3
16	0,160	0,1618	+ 1,1
17	0,170	0,1644	— 3,2

Die Bestimmung des Calciums in Gegenwart von anderen Stoffen.

Na_2WO_4 bildet mit einer ganzen Reihe von Metallen, wie Ca, Ba, Sr, Hg, Pb, Cu u. a. [vergl. R. Abegg und Fr. Auerbach[1])], unlösliche Verbindungen. Die folgenden Untersuchungen befassen sich nur mit den störenden Einflüssen von Stoffen, die in Bodenlösungen enthalten sein können.

Kalium, Natrium, Ammonium und Magnesium stören die Untersuchung nicht, wie dies durch zahlreiche Analysen festgestellt werden konnte, da sie leichtlösliche Wolframate bilden.

Eisen bildet in der Natur mit Wolframaten verschiedene Erze, wie Wolframit, Ferberit, Reinit u. a. Ob die in Bodenlösungen vorkommenden Eisenmengen die Ergebnisse der Calciumanalyse beeinflussen können, konnte erst nach Feststellung ihrer Konzentrationen beantwortet werden.

Der Eisengehalt in den Bodenlösungen wurde folgendermaßen bestimmt: 10 *ccm* Bodenpreßsaft wurden in Porzellanschälchen unter Zugabe von Salzsäure und Kaliumchlorat zur Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ eingedampft. Der Rückstand wurde in 2 *ccm* Wasser aufgenommen; davon wurde 1 *ccm* abpipettiert, mit 1 *ccm* 40%iger Ammoniumrhodanid-Lösung versetzt und im Mikrocolorimeter mit einer ebenso behandelten

[1]) Handbuch der Anorganischen Chemie, IV, I. Abt., 2. Hälfte, S. 702 (1921).

Standardlösung von $FeCl_3$ verglichen. Diese Methode erwies sich als sehr brauchbar für die Bestimmung des Eisens in Bodenlösungen. Die rote Farbe ist im Mikrocolorimeter bis auf $\pm 0{,}2$ Teilstriche ablesbar.

Wie aus Tab. 7 ersichtlich ist, schwankt der Eisengehalt in den 19 untersuchten Bodenlösungen von 0,11 bis 2,21 *mg* Fe im *l*. Da wir zur Bestimmung des Calciums nur 1 *ccm* Lösung anwenden, so beträgt die Eisenmenge im ungünstigsten Fall nur 0,0022 *mg*, eine Eisenmenge, die sich als nicht störend erwies.

Tabelle 7.

Eisengehalt in Bodenpreßsäften.

Nr. des Bodens	Bodenart	*mg* Eisen im Liter
1	Lehmboden	0,11
2	„	0,16
3	„	0,18
4	Humoser, lehmiger Sand	0,19
5	Lehmiger Sand	0,20
6	„	0,20
7	Lehmboden	0,22
8	„	0,23
9	„	0,28
10	„	0,34
11	„	0,36
12	„	0,36
13	Humoser, lehmiger Sand	0,68
14	Sandboden	0,75
15	Humoser, lehmiger Sand	0,75
16	Lehmiger Sand	0,82
17	Lehmboden	1,36
18	„	1,83
19	„	2,21

Die Konzentration der übrigen Kationen ist im Verhältnis zum Ca in der natürlichen Bodenflüssigkeit sehr klein, worüber in einer anderen Arbeit eingehend berichtet wird, so daß kaum Störungen zu befürchten sind, zumal bei Anwendung von nur 0,5—1 *ccm* Bodenlösung. Sind größere Mengen Schwermetalle in der Untersuchungslösung, so müssen diese mit Ammoniak und Ammoniumsulfid vorher ausgefällt werden.

Die Phosphorsäure kann in dreifacher Weise stören, indem sie einerseits das Calcium als Calciumphosphat fällt, andererseits mit dem Natriumwolframat leichtlösliche Salze der komplexen Phosphorwolfram-

säure bildet, und drittens fällen die Phosphate das Titan als Titanphosphat aus. Auch hier konnte durch zahlreiche Untersuchungen festgestellt werden, daß die in Bodenlösungen vorkommenden Phosphatkonzentrationen die Calciumbestimmung in keiner Weise beeinflussen.

Was nun die organischen Stoffe in Bodenlösungen betrifft, so konnte an anderer Stelle vom Verfasser[1]) gezeigt werden, daß diese sehr gering sind und kaum Störungen verursachen können, vorausgesetzt, daß mit ganz klar zentrifugierten Lösungen gearbeitet wird. Etwaige Einflüsse durch Reduktion sind nicht zu befürchten, was daraus hervorging, daß vor der Titanchlorürzugabe nie eine Blaufärbung auftrat.

In Gegenwart starker Säuren darf die Ca-Bestimmung mit Wolframat nicht ausgeführt werden, da sie die Wolframsäure ausfällen und die Bestimmung unmöglich machen; man neutralisiert oder raucht sie vorher ab. Die organischen, komplexbildenden Stoffe, wie Weinsäure, Oxalsäure u. a. stören ebenfalls die Reaktion, wenn sie in größeren Mengen vorliegen und müssen u. U. vor der Bestimmung durch Glühen entfernt werden.

Zum Schluß seien noch vergleichende Calciumbestimmungen in Bodenlösungen nach der Wolframatmethode und der Oxalatmethode nach J. L. Steenkamp[2]) angeführt. Beide Methoden zeigen für die Untersuchung von Bodenlösungen hinreichende Übereinstimmung.

Tabelle 8.

Vergleichsuntersuchungen zwischen der Wolframat- und Oxalatmethode.

Nr. des Bodens	*mg* CaO im Liter Bodenlösung gefunden nach der	
	Wolframatmethode	Oxalatmethode
1	60,0	66,1
2	80,2	88,2
3	115,8	110,3
4	115,6	123,2
5	122,6	129,0
6	133,3	120,3
7	200,2	185,8
8	280,0	285,6
9	298,3	300,4
10	346,4	352,3
11	450,0	460,3
12	451,2	435,3
13	673,0	640,2
14	1000,0	1089,7

[1]) H. Beutelspacher, Dissertation, Hohenheim 1930.

[2]) Journ. South. African chem. Inst. **13**, 64 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 49 (1932).

Arbeitsvorschrift.

a) Reagenzien.

1. Na_2WO_4-Stammlösung. $Na_2WO_4 . 2 H_2O$ pro analysi (E. Merck) wird bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 5,2435 *g* des getrockneten Salzes löst man in 1 *l* destilliertem Wasser auf; 1 *ccm* dieser Lösung soll 1,0 *mg* CaO entsprechen. Zur Kontrolle wird eine gravimetrische Wolframatbestimmung, entweder nach Berzelius mit Mercurolösung oder nach G. von Knorre[1]) mit Benzidin ausgeführt.

2. Fällungsreagens. Ein Teil von Lösung (1) wird mit destilliertem Wasser so verdünnt, daß 1 *ccm* genau 0,200 *mg* CaO äquivalent ist.

3. Colorimetrische Vergleichslösungen. Aus dem Fällungsreagens (2) stellt man sich am zweckmäßigsten Vergleichslösungen her, die genau 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 und 0,10 *mg* CaO im *ccm* entsprechen. Die Natriumwolframatlösungen sind unbegrenzt haltbar, wenn sie in gut verschlossenen Geräten aus Jenaer Glas aufbewahrt werden.

4. 0,1 n-Salzsäure.

5. Eisenchloridlösung. Die Flüssigkeit soll im *ccm* 2 *mg* Eisen enthalten und wird so hergestellt, daß man vom blanken Klavierdraht (E. Merck) von genau bekanntem Eisengehalt eine 2 *g* Eisen entsprechende Menge abwägt. Das Eisen wird unter Erwärmen in 100 *ccm* konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Zur klaren Lösung fügt man nach und nach 2 *g* Kaliumchlorat zu und vertreibt das überschüssige Chlor durch Erhitzen. Die Eisenchloridlösung wird mit destilliertem Wasser auf 1 *l* aufgefüllt.

6. 10%ige Kaliumrhodanidlösung.

7. Titanchlorürlösung. Die käufliche Titan(3)-chloridlösung wird mit ausgekochtem destillierten Wasser so verdünnt, daß 1 *ccm* etwa 2 *mg* Eisen entspricht. Zur genauen Feststellung der Titanchloridkonzentration wird ein Teil der konzentrierten $TiCl_3$-Lösung mit 10 Teilen Wasser verdünnt. Genau 5 *ccm* der Lösung (5) werden in ein kleines Erlenmeyerkölbchen abpipettiert. Man leitet durch das Kölbchen ständig luftfreie Kohlensäure und läßt die einzustellende $TiCl_3$-Lösung aus der Bürette solange unter Umschwenken zutropfen, bis beinahe Entfärbung eintritt. Dann fügt man 2 Tropfen Kaliumrhodanidlösung (6) zu und titriert weiter bis die Rotfärbung verschwunden ist. Hat man so die Konzentration ermittelt, dann kann man sich leicht eine Titanchlorürlösung herstellen, die 2 *mg* Fe im *ccm* entspricht. Da die Titanchlorürlösung leicht an der Luft (oder photochemisch) oxydiert wird, bewahrt man sie in einer Atmosphäre von Kohlensäure im Dunkeln auf. Die Vorratsflasche muß einerseits mit der Mikrobürette, andererseits mit dem Kippschen Apparat, der CO_2 entwickelt, verbunden sein. Näheres darüber siehe bei F. P. Treadwell[2]).

[1]) Diese Ztschrft. **47**, 37 (1908).

[2]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 480 (1923).

Wird die Titan(3)-chloridlösung nicht unter Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt, so oxydiert sie sich leicht und muß kurz vor jeder Serienuntersuchung frisch hergestellt werden.

b) Gang der Analyse.

Von den frisch hergestellten, zentrifugierten Bodensäften, Bodenextrakten oder verdünnten Calciumlösungen, die nicht mehr als 0,16 *mg* CaO im *ccm* enthalten sollen, wird genau 1 *ccm* in kleine Platin-, Glas- oder Porzellanschälchen pipettiert. Zu der Untersuchungslösung fügt man mittels einer Präzisionspipette genau 1 *ccm* Natriumwolframatlösung (2) hinzu und dampft auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein. Hat man es mit Lösungen zu tun, deren Konzentration mehr als 0,16 *mg* CaO im *ccm* beträgt, so müssen diese vorher verdünnt, bezw. muß die Menge des Fällungsreagenses erhöht werden. Zu den Eindampfungsrückständen der Analysenproben werden nach dem Erkalten mit genau geeichter Vollpipette je 2 *ccm* destilliertes Wasser als Lösungsmittel hinzugefügt. Die Niederschläge werden mit einem Glasstäbchen zerrieben, das mit einer Gummikappe versehen ist, und in spitz zulaufende Zentrifugengläschen übergeführt. Die Gläschen werden mit Gummi- oder Korkstopfen verschlossen und bei 3000 Touren 5—10 Minuten zentrifugiert. Nach dem Zentrifugieren wird mit einer Präzisionspipette genau 1 *ccm* der klaren Lösung, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, in ein kurzes Reagensglas pipettiert. Die Vergleichslösungen für die colorimetrische Bestimmung werden auch gleichzeitig vorbereitet, indem man von den betreffenden Lösungen (3) je 1 *ccm* abmißt. Zur gesamten Analysenserie gibt man zuerst je 0,2 *ccm* Salzsäure (4), dann 1 *ccm* Titanchlorürlösung (7) hinzu. Das Farbmaximum ist nach Zugabe von $TiCl_3$ sofort erreicht, und es kann anschließend colorimetriert werden. Diese Methode ermöglicht es, gleichzeitig etwa 50 Bestimmungen auszuführen, da die W_2O_5-Farbe bei genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift 2—3 Stunden zum Colorimetrieren brauchbar ist. Die Vergleichslösungen sollen von der zu bestimmenden Lösung um nicht mehr als 30% abweichen, wenn auch Proportionalität zwischen Schichthöhe und Farbintensität herrscht.

Die gesuchte Ca-Menge errechnet sich allgemein nach folgender Formel:

$$x = C - 2\,C_1 \frac{h_1}{h_2},$$

in der x die gesuchte Calciumkonzentration, C_1 die Konzentration der angewendeten Vergleichslösung, C die Konzentration der Fällungslösung (in unserem Fall entspricht diese 0,2 *mg* CaO), h_1 die Schichthöhe der bekannten, und h_2 die der unbekannten Lösung bedeutet. Der Ausdruck $C_1 \frac{h_1}{h_2}$ muß mit 2 multipliziert werden, weil nur die Hälfte der Ausgangslösung analysiert wird. Um sich die zu jeder Messung erforderlichen Rechnungen zu ersparen, kann man die zu erwartenden Werte

in die Form einer Tabelle bringen, aus der die gesuchten Werte abgelesen werden können.

c) Fehlermöglichkeiten und Apparatur.

Als schädlich bei der Bestimmung geringer Calciummengen erwies sich das Arbeiten in Geräten aus gewöhnlichem Glas. Darum dürfen nur Jenaer Gläser verwendet werden, da diese erfahrungsgemäß kein Calcium abgeben.

Sämtliche Glasgeräte, besonders die kleinen Zentrifugengläschen, müssen vor jedesmaligem Gebrauch mit frisch bereiteter Chromschwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gut ausgespült und getrocknet werden. Werden diese Maßnahmen nicht eingehalten, so kann Calciumwolframat an den Wänden anhaften, das beim Abpipettieren mitgerissen wird und das Colorimetrieren erschwert.

Der $CaWO_4$-Niederschlag in den Zentrifugengläschen wird mit Hilfe einer Bürste oder durch Behandeln mit Salzsäure und dann mit Sodalösung entfernt. Der Niederschlag wird zuerst mit 2 *ccm* 10%iger Salzsäure auf dem kochenden Wasserbad etwa 15 Minuten erhitzt, und die Wolframsäure nach vorherigem Auswaschen mit destilliertem Wasser in heißer 10%iger Soda-Lösung gelöst.

Beim Colorimetrieren müssen die für diese Untersuchungsmethodik geltenden Maßnahmen genau beachtet werden, wie Abwesenheit von Luftblasen an den Tauchcylindern, Reinheit der Gefäße, mehrmalige Ablesungen, das Arbeiten in der Dunkelkammer usw.

Die Bodenlösungen müssen durch Zentrifugieren von den suspendierten Teilchen befreit werden. Wir haben eine „Ecco-Superior"-Zentrifuge benutzt; diese kann auch zum Zentrifugieren des $CaWO_4$-Niederschlags verwendet werden, indem man Reduzierhülsen einsetzt, die es gestatten, gleichzeitig mit 12 Gläschen zu zentrifugieren.

Beim Zentrifugieren der Wolframatlösung müssen die Gläschen unbedingt mit Gummi- oder Korkstopfen verschlossen werden, da sonst durch das Verdunsten der Fehler zu groß wird.

Die colorimetrischen Bestimmungen wurden mit einem Mikrocolorimeter von der Firma F. Hellige, Freiburg, ausgeführt. Das Fassungsvermögen der Eintauchgläschen betrug 1 *ccm*.

Zusammenfassung.

Zur Feststellung des Calciumgehaltes von Bodenlösungen wird eine für Serienuntersuchungen geeignete, schnell ausführbare Methode beschrieben.

Sie besteht in der Fällung des Calciums mit überschüssiger Natriumwolframatlösung und colorimetrischer Bestimmung der nicht an Ca gebundenen Wolframsäure mit $TiCl_3$. Die genauen Bedingungen für die Ausführung der Bestimmungen wurden ermittelt und in der Analysenvorschrift festgelegt. Die in den Bodenlösungen normalerweise vorkommenden anderen anorganischen und organischen Stoffe stören nicht.

Die Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion für die potentiometrische Maßanalyse.

Von

Erich Müller und **Kurt Mehlhorn.**

[Eingegangen am 11. Dezember 1933.]

H. Brintzinger und E. Jahn[1]) haben unter der gleichen Überschrift die fällungsanalytische potentiometrische Titration von Chromat-, Molybdat- und Wolframat-Ionen, sowie einer Reihe von Metall-Ionen unter Anwendung von Chrom, Molybdän und Wolfram als Indikatorelektroden beschrieben.

Die potentiometrische Maßanalyse erfährt dadurch eine wertvolle Bereicherung, deren Bedeutung nicht herabgesetzt werden soll, wenn wir im folgenden der von den Autoren geäußerten Auffassung über das Wesen der indizierenden Vorgänge entgegentreten.

Es heißt da: „Nun gibt es aber außer dem erwähnten System Metall/Metall-Kation noch das potentialbildende System Metall/Metall-Anion, bei dem das Metall, als Indikatorelektrode verwendet, ebenfalls auf die Konzentration seiner Anionen richtig anzusprechen vermag. Die prinzipielle Bedeutung dieses Systems für die potentiometrische Maßanalyse scheint bisher noch nicht erkannt worden zu sein."

Potentialbestimmend ist immer ein Vorgang. Wenn ein Metall auf seine Kationen richtig anspricht, so muß der Vorgang z. B. beim Silber

$$Ag^{\cdot} + \ominus \rightleftarrows Ag$$

reversibel sein, wenn ein Metall auf seine Anionen richtig anspricht, dann z. B. beim Chrom der Vorgang

$$CrO_4'' + 8\,H^{\cdot} + 6 \ominus \rightleftarrows Cr + 4\,H_2O.$$

„Erstens ist das wegen des passiven Verhaltens des Chroms ganz unwahrscheinlich, zweitens wäre dann das Potential nach der Gleichung

$$\pi = A + \frac{0{,}056}{6} \log\, c_{CrO_4''} \cdot c_{H^{\cdot}}^{8}$$

bestimmt. Wenn also $BaCl_2$-Lösung mit Chromatlösung titriert wird, so wächst die CrO_4''-Konzentration nach beendeter Fällung des Bariumchromats plötzlich an, und damit muß der Sprung auf positive Werte, also nach der edlen Seite, erfolgen. Tatsächlich ist das Gegenteil der Fall. Drittens ist die Potentiallage des Chroms[2]) bei der Titration je nach dessen Herstellung in weiten Grenzen schwankend. Viertens müßte

[1]) Diese Ztschrft. **94**, 396 (1933).

[2]) Verwendet man verchromte Elektroden, so müssen sie matt verchromt sein.

die Indikatorelektrode aus Chrom bestehen. Das ist aber gar nicht nötig. Man kann diese Titration ebenso gut an platiniertem Platin oder an Gold ausführen, wie aus der Abb. 13 hervorgeht.

Dies alles deutet darauf hin, daß es sich hier um etwas ganz anderes handelt, als um ein „Ansprechen des Metalls auf seine Metall-Anionen", nämlich um folgendes:

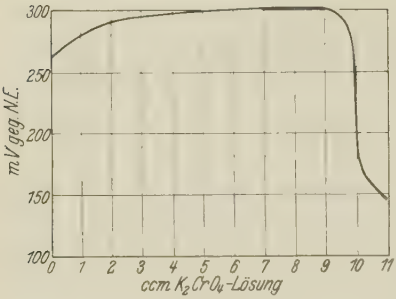


Abb. 13.

Titration einer 0,1 n-$BaCl_2$-Lösung mit einer äquivalenten Lösung von K_2CrO_4 an einer Goldelektrode bei 95° C.

Das Kaliumchromat ist in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten

$$CrO_4'' + H_2O \rightleftarrows HCrO_4' + OH'$$

und zeigt einen bestimmten p_H-Wert. Setzt man einen Stoff, z. B. $Ba^{\cdot\cdot}$ hinzu, der das CrO_4'' aus der Lösung entfernt, so erfolgt die Reaktion von rechts nach links, p_H ändert sich, und zwar sprunghaft, wenn alles CrO_4'' als $BaCrO_4$ gefällt ist.

Chrom, Platin und Gold wirken also offenbar als Sauerstoff- oder Oxydelektroden und sprechen auf die Vorgänge:

$$O_2 + 2H_2O + 4 \ominus \rightleftarrows 4\ OH', \text{ bezw.}$$
$$MeO_n + H_2O + 2 \ominus \rightleftarrows Me\ O_{(n-1)} + 2\ OH'$$

gemäß

$$\pi = A_1 - 0{,}058 \log c_{OH'}$$

an, wenn c_{O_2} konstant ist. Die plötzliche Steigerung von $c_{OH'}$, wenn bei der Titration einer $BaCl_2$-Lösung mit K_2CrO_4-Lösung ein Überschuß an letzterem erscheint, muß dann einen Sprung nach negativen, unedleren Werten hervorrufen, wie es in der Tat auch beobachtet wird.

Damit sind leider der Anwendung der Methode enge Grenzen gezogen. Natürlich wird man, z. B. bei der Titration von CrO_4'' mit $Ba^{\cdot\cdot}$, richtige Ergebnisse erzielen, wenn man das krystallisierte Kaliumchromat in Wasser löst. Liegt aber eine auf andere Weise entstandene CrO_4''-Lösung vor, so muß dieselbe zuvor auf den p_H-Wert gebracht werden, den eine Lösung krystallisierten Kaliumchromats aufweist. Dieses zu erreichen ist nicht ganz einfach. Ein Weg wäre der, daß man die saure oder alkalische Chromatlösung potentiometrisch-acidimetrisch genau bis zum Äquivalenzsprung titriert.

Analog werden die Verhältnisse bei der Titration mit Molybdat- und Wolframatlösungen liegen. Eingehende Versuche haben wir nicht angestellt, weil wir nicht beabsichtigen, in das Arbeitsgebiet von Brintzinger und Jahn einzugreifen. Orientierende Versuche zeigten allerdings merkwürdiger Weise, daß man bei der Titration von Barium-

chlorid mit Wolframat an Platin und an einer Wasserstoffelektrode nur schwache Andeutung eines Sprunges erzielte, am Wolframdraht dagegen einen deutlichen, verwertbaren Sprung, freilich nur, wenn man den Draht zuvor durch kurzes Glühen oxydierte. Vermutlich liegt das daran, daß die Wolframelektrode besonders gut auf die kleinen c_H-Änderungen, um die es sich hier handelt[1]), anspricht.

Bei der Titration von $Ba^{\cdot\cdot}$ mit Molybdat ergab sich zunächst an keiner Elektrode ein Sprung. Im Sinne unserer Auffassung erklärte sich dieses negative Resultat dadurch, daß das uns zur Verfügung stehende Natriummolybdat, in Wasser gelöst, sauer reagierte. Mit einem von Merck bezogenen Salz der angegebenen Zusammensetzung $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$, welches in wäßriger Lösung gegen Lackmus alkalisch reagierte, trat der erwartete Sprung sowohl an der Molybdän- wie an der Wasserstoffelektrode deutlich in Erscheinung.

Eine weitergehende Prüfung unserer Auffassung überlassen wir, wie gesagt, den oben genannten Autoren.

Beiträge zur colorimetrischen p_H-Bestimmung bei höheren Temperaturen.

Von

Dr.-Ing. **Walter Neumann.**

II. Mitteilung.

[Eingegangen am 11. Dezember 1933.]

1. Untersuchungen mit Natriumchloridlösungen.

Farbtonänderungen von mit verschiedenen Indikatoren versetzten Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentration beim Erhitzen und Wiederabkühlen.

Im Anschluß an früher mitgeteilte Versuche mit Wasser[2]) wurde untersucht, welche Farbtonänderungen auftreten, wenn mit den Lösungen geeigneter Indikatoren versetzte Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentration erhitzt und wieder abgekühlt werden.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf Wasser und Lösungen, welche 5, 10, 15, 20, bezw. 25 *g* NaCl in 100 *g* Flüssigkeit enthielten; zur Herstellung derselben wurden NaCl „zur Analyse" von Merck und, wie früher angegeben, über $Ba(OH)_2$ destilliertes Wasser verwendet. Ferner wurden die ebenfalls früher angeführten 0,08%igen alkoholischen Lösungen der nicht neutralisierten Indikatoren angewendet.

---

[1]) Beim Chromat etwa zwei bis drei Zehnerpotenzen, beim Wolframat wahrscheinlich weniger?

[2]) Diese Ztschrft. **94**, 89 (1933).

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in Proberöhren aus Jenaer Fiolaxglas ausgeführt, weil diese auf Grund von in der angegebenen früheren Veröffentlichung mitgeteilten Versuchen als am geeignetsten anzusehen sind.

Die Durchführung erfolgte in ähnlicher Weise wie früher, indem je 10 *ccm* Wasser, bezw. Natriumchloridlösung mit 0,1 *ccm* Indikatorlösung versetzt, zum Sieden erhitzt, etwa 5—10 Sekunden leicht kochend erhalten und dann durch Einstellen in kaltes Wasser auf etwa 20° C abgekühlt wurden. Da 0,1 *ccm* Thymolblaulösung ziemlich schwache Färbungen ergab, wurde von diesem Indikator die doppelte Menge verwendet.

Die Siedepunkte der Natriumchloridlösungen steigen mit deren Konzentration auf etwa 105° C an. Es wäre deshalb naheliegend gewesen, die Färbungen, welche mit Wasser und den verschieden konzentrierten Lösungen erhalten werden, bei ein und derselben höheren Temperatur (z. B. 98° C) zu vergleichen. Das Aufkochen ist jedoch zum vollständigen Austreiben der Luft notwendig, so daß bei den Natriumchloridlösungen der Farbenvergleich nach dem Auskochen und Abkühlen auf z. B. 98°C durchzuführen wäre. Solche Versuche mit genauer Temperaturkontrolle müßten späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Hier wurden wegen der einfacheren und rascheren Ausführung die Färbungen ungefähr bei Siedetemperatur beobachtet. In der S. 178/179 wiedergegebenen Tabelle 1 sind die Siedepunkte der verschiedenen Natriumchloridlösungen nach den Angaben von G. Th. Gerlach[1]) angeführt.

Bei den Untersuchungen mit Wasser zeigte sich, daß die Färbungen nach länger als etwa 10 Sekunden andauerndem Kochen noch eine geringe Änderung im Sinne einer Erhöhung des p_H-Wertes erfuhren, was wahrscheinlich auf das Austreiben der letzten Spuren von Kohlensäure zurückzuführen sein dürfte. Bei Salzlösungen, besonders solchen höherer Konzentration, wurde hingegen nach dem Erreichen einer annähernd konstanten Färbung bei etwa 5—10 Sekunden langem Kochen öfters bei weiterem Kochen eine kleine Änderung der Färbung (etwa 0,1—0,2 p_H-Einheiten) im entgegengesetzten Sinn beobachtet. Diese Änderung der Färbungen kann auf Veränderungen (etwaige teilweise Zerstörung) des Indikators infolge der höheren Siedetemperaturen zurückzuführen sein. Deshalb wurde die Kochdauer möglichst abgekürzt und wie oben angegeben auf 5—10 Sekunden bemessen.

Um den Einfluß der Kohlensäure der Luft auszuschalten, wurde hier das Abkühlen wie im folgenden beschrieben durchgeführt. Nach dem Auskochen wurde sofort ein Stöpsel auf die Proberöhre gesetzt, durch

[1]) Siehe Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 21, S. 346 (1927); vergl. auch diese Ztschrft. **26**, 438 (1887).

den zwei Glasröhren führten. Die eine reichte bis nahe an die Oberfläche der Flüssigkeit und diente zum Einleiten von Luft, welche durch Waschflaschen mit Kalilauge und dann durch Wasser gegangen war; die andere als Ableitung dienende reichte nur kurz durch den Stöpsel. Die über der Flüssigkeit befindliche Luft aus dem Raum wurde durch Einleiten von kohlensäurefreier Luft verdrängt, so lange die Flüssigkeit noch kochend heiß war und deshalb ein Wiederauflösen von merklichen Luftmengen nicht befürchtet zu werden brauchte. Dann erfolgte, während weiter langsam kohlensäurefreie Luft zugeleitet wurde, durch Einstellen in kaltes Wasser das Abkühlen auf etwa 20° C.

Erhitzen und Abkühlen wurden noch zweimal wiederholt und die bei 20° C, bezw. bei Siedetemperatur beobachteten Färbungen, wie früher beschrieben, mit Pufferlösungen verglichen. Hierzu ist zu bemerken, daß die Tiefe der Färbung bei einigen Indikatoren mit steigender Salzkonzentration insbesondere bei Siedetemperatur bedeutend abnimmt. Dadurch erfuhr der Vergleich der Färbungen mit denen der Pufferlösungen eine Erschwerung. Deshalb wurde zum Vergleich dieser schwächeren Färbungen die Schichtdicke der mit Indikator versetzten Pufferlösungen entsprechend vermindert und dadurch der Farbenvergleich in befriedigender Weise ermöglicht. Bei den höheren Salzkonzentrationen wurden öfters Trübungen beobachtet; beim Aufkochen wurden die Lösungen klar, beim Abkühlen wieder trüb. Die bei Siedetemperatur beobachteten Färbungen der mit Phenolrot, bezw. Kresolrot versetzten Salzlösungen (besonders solchen höherer Konzentration) waren grüner, als die ungefähr gleich farbtiefen, mit Pufferlösungen erhaltenen. Beim Farbenvergleich wurde deshalb in diesen Fällen auch auf die Farbtiefe Rücksicht genommen.

Es wurde öfters beobachtet, daß sich nach dem auf oben beschriebene Weise erfolgten Abkühlen die erhaltenen Färbungen beim ruhigen Stehen der unverschlossenen Proberöhren innerhalb einer Stunde fast gar nicht änderten.

Die Färbungen, welche sich bei den Untersuchungen mit Wasser nach dem beschriebenen Abkühlen ergaben, wurden mit solchen verglichen, welche nach dem raschen Abkühlen in fließendem Wasser bei Gegenwart von atmosphärischer Luft, wie es bei den eingangs angeführten früheren Untersuchungen mit Wasser angewendet wurde, auftreten. Die erstgenannten Werte lagen um 0,2—0,3 p_H-Einheiten höher als die zweitgenannten.

Die bei den Untersuchungen mit Natriumchloridlösungen erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 (S. 178/179) wiedergegeben und bedeuten Mittelwerte aus je zwei Bestimmungen, die bis auf etwa 0,0—0,2 p_H-Einheiten übereinstimmten.

Tabelle 1.

Färbungen, welche mit verschiedenen Indikatoren versetzte Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentration ergaben. Angegeben als p_H-Werte von bei etwa 20° C mit der gleichen Menge des jeweilig verwendeten Indikators versetzten, farbtongleichen Pufferlösungen.

Lösungen	*g* NaCl in 100 *g* Flüssigkeit	Siedepunkte in ° C (t_s)
1	0 (Wasser)	98
2	5	99
3	10	100
4	15	101
5	20	103
6	25	105

Temperatur: Abwechselnd 20° C und Siedetemperatur in ° C (t_s).

Indikator (Umschlagsgebiet)	Lösungen	Temperatur 20	t_s	20	t_s	20	t_s	20	Anmerkung Gu	Go
Methylrot (4,2—6,2)	1	6,1							—	$\geqq$ 6,3
	2	6,0								
	3	5,9								
	4	5,8								
	5	5,7								
	6	5,6								
Bromkresolpurpur (5,2—6,8)	1	5,7	6,7						—	$\geqq$ 6,8
	2	5,8								
	3	5,7								
	4	5,6								
	5	5,4								
	6	5,3	6,6							
Bromthymolblau (6,0—7,6)	1	[ ]	6,9		7,0		7,0		$\leqq$ 6,0	> 7,6
	2	6,1	7,2		7,1		7,2			
	3	6,1	7,2		7,2		7,2			
	4	6,1	7,2		7,2		7,2			
	5	6,1	7,1		7,1		7,2			
	6	6,1	7,0		7,1		7,1			
Phenolrot (6,8—8,4)	1	[ ]	7,3	8,4	7,3	8,4	7,3	8,4	$\leqq$ 6,8	—
	2		7,4	7,9	7,4	8,0	7,2	8,1		
	3		7,3	7,8	7,2	7,8	7,2	7,8		
	4		7,2	7,7	7,2	7,7	7,1	7,7		
	5		7,1	7,5	7,0	7,5	7,0	7,4		
	6		7,0	7,4	7,0	7,4	6,9	7,2		

[ ] = Gu = untere Grenze des Umschlagsgebietes.

[ ] = Go = obere Grenze des Umschlagsgebietes.

Indikator (Umschlagsgebiet)	Lösungen	Temperatur							Anmerkung	
		20	t_s	20	t_s	20	t_s	20	Gu	Go
Kresolrot (7,2—8,8)	1			8,2		8,3		8,3	$\leqq$ 7,2	—
	2			7,3	8,2	7,2	8,3	7,3	8,3	
	3			7,3	7,9	7,3	7,9	7,2	7,8	
	4			7,2	7,8	7,2	7,6		7,7	
	5				7,7	7,2	7,7		7,6	
	6				7,5		7,5	7,3	7,4	
Thymolblau (8,0—9,6)	1				8,9	8,0	8,8		8,8	$\leqq$ 8,0	—
	2				9,0	8,1	9,0	8,1	8,9		
	3				8,9	8,1	8,9	8,1	8,8		
	4				8,7	8,2	8,8	8,1	8,7		
	5				8,6	8,1	8,6	8,1	8,5		
	6				8,3	8,2	8,3	8,1	8,2		
Kresolphthalein (8,2—9,8)	1				8,8		8,8		8,8	$\leqq$ 8,2	—
	2				8,9		8,8		8,9		
	3				8,8		8,8		8,8		
	4				8,7		8,7		8,7		
	5				8,3		8,4		8,3		
	6										
Thymolphthalein (9,3—10,5)	1									$\leqq$ 9,3	—
	2										
	3										
	4										
	5										
	6										
Mittelwerte	1	6,18	7,04	8,05	7,09	8,05	7,09	8,05			
	2	6,15	7,17	7,98	7,13	8,00	7,13	8,03			
	3	6,09	7,14	7,83	7,13	7,83	7,10	7,78			
	4	6,02	7,07	7,70	7,13	7,68	7,12	7,68			
	5	5,92	7,04	7,50	7,03	7,50	7,09	7,43			
	6	5,85	6,94	7,30	7,09	7,30	7,03	7,17			

= Gu = untere Grenze des Umschlagsgebietes.

= Go = obere Grenze des Umschlagsgebietes.

Zur Bildung der Mittelwerte aus den mit den verschiedenen Indikatoren erhaltenen Werten ist folgendes zu bemerken. Betrachtet man die mit den einzelnen Indikatoren erhaltenen Werte, so zeigt sich, daß gleiche Lösungen unter gleichen Bedingungen mit verschiedenen Indikatoren im allgemeinen um so höhere Werte ergeben, je höhere p_H-Werte das Umschlagsgebiet des Indikators umfaßt. Dies erklärt sich aus den abnehmenden Dissoziationskonstanten der Indikatorsäuren. Diese betragen nach den Angaben von J. M. Kolthoff[1]) für Methylrot $9{,}0 \times 10^{-6}$, Bromkresolpurpur $8{,}5 \times 10^{-7}$, Bromthymolblau $8{,}4 \times 10^{-8}$, Phenolrot $1{,}4 \times 10^{-8}$, Kresolrot $6{,}5 \times 10^{-9}$ und Thymolblau $1{,}1 \times 10^{-9}$.

Nach den Mittelwerten aus zahlreichen Versuchen mit Wasser und NaCl-, KCl-, bezw. Na_2SO_4-Lösungen verschiedener Konzentration wurden mit den verwendeten Indikatorlösungen unter den beschriebenen Versuchsbedingungen gegenüber dem vorhergehenden Indikator folgende Differenzen in p_H-Einheiten gefunden: Bromkresolpurpur — 0,1, Bromthymolblau +0,33, Phenolrot +0,12, Kresolrot +0,14, Thymolblau +0,65 und Kresolphthalein — 0,1.

Die Mittelwerte aus den mit den verschiedenen Indikatoren erhaltenen Werten wurden deshalb nach einer entsprechenden Korrektur der Einzelwerte gebildet, und zwar wurden alle Werte auf die mit Bromthymolblau erhaltenen bezogen, da der p_H-Wert der neutralen Reaktion 7,0 etwa in die Mitte des Umschlagsgebietes dieses Indikators fällt. Dementsprechend wurden die mit den einzelnen Indikatoren erhaltenen Werte vor der Mittelwertbildung, wie im folgenden angegeben, erhöht (+), bezw. erniedrigt (—): Methylrot +0,23, Bromkresolpurpur +0,33, Bromthymolblau 0,0, Phenolrot — 0,12, Kresolrot — 0,26, Thymolblau — 0,91 und Kresolphthalein —0,81.

Diese linear angewendete Korrektur, welche der logarithmischen Abhängigkeit des p_H-Wertes von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration nicht Rechnung trägt und auch spezifische Einflüsse der verschiedenen Salze und verschiedener Konzentrationen auf die einzelnen Indikatoren nicht berücksichtigt, kann für den vorliegenden Zweck der Mittelwertbildung als vorläufige Grundlage für den Vergleich des Verhaltens der verschiedenen untersuchten Salze als hinreichend angesehen werden.

Wie aus den mitgeteilten Ergebnissen ersichtlich ist, wurde bei den Natriumchloridlösungen, wie bei Wasser, nach dem erstmaligen Erhitzen eine bedeutende Verschiebung der Färbung im Sinne einer Erhöhung des p_H-Wertes festgestellt, die sich während des folgenden Abkühlens je nach der Konzentration mehr oder weniger stark weiter im gleichen Sinne verschiebt, so daß nach dem Auskochen der Luft, bezw. der Kohlensäure und Wiederabkühlen Werte erhalten wurden, welche be-

[1]) Der Gebrauch der Farbindikatoren, 3. Aufl., S. 126 (1926).

deutend höher waren als die in der ursprünglichen Flüssigkeit beobachteten. Nach einigemal wiederholtem Erhitzen und Wiederabkühlen wurden die in den ausgekochten Lösungen erstmalig beobachteten Färbungen annähernd wiedererhalten. Dies ist aus Abb. 14, welche die in Tabelle 1 (S. 178/179) angegebenen Mittelwerte darstellt, ersichtlich.

Im folgenden sollen lediglich die nach dem Auskochen der Luft beobachteten Färbungen näher betrachtet werden, und zwar die Mittelwerte der bei dem wiederholten Erhitzen und Wiederabkühlen bei 20° C, bezw. bei Siedetemperatur erhaltenen Werte (s. Tabelle 2).

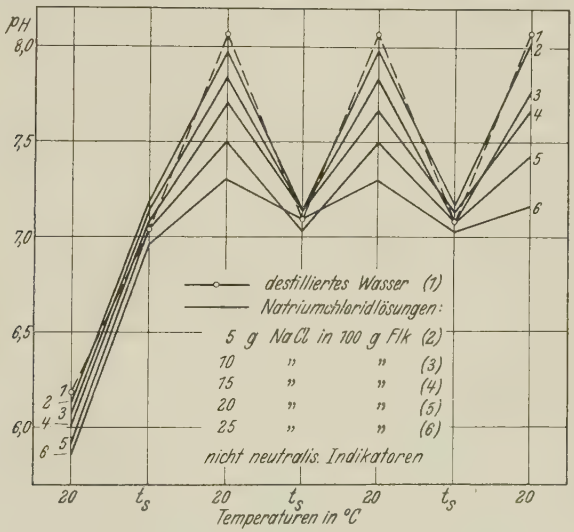


Abb. 14.
Mittelwerte der Tabelle 1. (S. 178/179).

Tabelle 2.

	g NaCl in 100 g Flüssigkeit	0	5	10	15	20	25
p_H	20° C, CO_2-frei	8,05	8,00	7,81	7,69	7,48	7,26
	t_s	7,07	7,14	7,12	7,11	7,05	7,02
	Differenz	0,98	0,86	0,69	0,58	0,43	0,24

Mit steigender Konzentration der Natriumchloridlösungen nehmen also die bei 20° C festgestellten Werte (20° C, CO_2-frei) deutlich ab, während bei Siedetemperatur nur geringe Unterschiede erhalten wurden (t_s). Die Farbtonverschiebung, welche die ausgekochten und wieder auf etwa 20° C abgekühlten Flüssigkeiten beim darauffolgenden Erhitzen auf Siedetemperatur ergaben, entspricht, wie die in der Tabelle 2 angegebenen

Differenzen zeigen, bei Wasser einer Erniedrigung des p_H-Wertes um 0,98 Einheiten; mit steigender Konzentration der Natriumchloridlösungen wird diese Farbtonverschiebung immer geringer und entspricht bei 25%iger Natriumchloridlösung einer Erniedrigung des p_H-Wertes um 0,24 Einheiten.

2. Untersuchungen mit Kaliumchloridlösungen.

Auf die gleiche Weise wie die Natriumchloridlösungen wurden destilliertes Wasser und mit demselben hergestellte Kaliumchloridlösungen, welche in 100 *g* Flüssigkeit 5, 10, 15, 20, bezw. 25 *g* KCl („zur Analyse" von Merck) enthielten, untersucht.

Im folgenden (s. Tabelle 3) sollen lediglich die in den ursprünglichen Lösungen bei etwa 20° C erhaltenen Werte (20° C, CO_2-haltig), sowie die nach dem Auskochen der Luft bei dem wiederholten Erhitzen und Wiederabkühlen bei 20° C (20° C, CO_2-frei), bezw. bei Siedetemperatur (t_s) beobachteten Färbungen als Mittelwerte, welche wie bei den Untersuchungen mit Natriumchloridlösungen gebildet wurden, angegeben werden. Die Differenzen zeigen die Verschiebungen der Färbung, welche nach dem Auskochen der Luft und Abkühlen auf etwa 20° C beim darauffolgenden Wiedererhitzen erhalten wurden.

Tabelle 3.

g KCl in 100 *g* Flüssigkeit		0	5	10	15	20	25
Siedetemperatur		98,0	98,7	99,4	100,3	101,5	103,0
p_H	20° C, CO_2-haltig	6,20	6,20	6,22	6,19	6,12	6,12
	20° C, CO_2-frei	8,01	8,14	8,05	7,91	7,83	7,54
	t_s	7,13	7,23	7,19	7,18	7,16	7,16
	Differenz	0,88	0,91	0,86	0,73	0,67	0,38

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, wurden mit Kaliumchloridlösungen ähnliche Ergebnisse erhalten wie mit Natriumchloridlösungen.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluß an früher veröffentlichte Untersuchungen mit Wasser wurde untersucht, welche Farbtonänderungen auftreten, wenn unter beschriebenen Versuchsbedingungen mit geeigneten Indikatoren versetzte Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentration wiederholt auf Siedetemperatur erhitzt und unter Ausschluß von kohlensäurehaltiger Luft wieder abgekühlt werden. Die bei 20° C, bezw. bei Siedetemperatur auftretenden Färbungen wurden wie früher mit Pufferlösungen verglichen.

Es wurde festgestellt, daß sich nach dem Auskochen der Luft und Wiederabkühlen auf etwa 20° C die Färbung beim darauffolgenden Erhitzen der Lösung auf Siedetemperatur um so mehr im Sinn einer Erniedrigung des p_H-Wertes verschob, je geringer die Salzkonzentration war; bei Wasser entsprach diese Farbtonverschiebung 0,98 p_H-Einheiten, bei einer Lösung von 25 *g* NaCl in 100 *g* Flüssigkeit 0,24 p_H-Einheiten. Nach einigemal wiederholtem Erhitzen und Wiederabkühlen wurden die erstmalig beobachteten Färbungen annähernd wiedererhalten.

2. Mit Kaliumchloridlösungen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Aus der Textilforschungsanstalt Reichenberg.

Über den Einfluß der Salpetersäure auf die Eisenbestimmung mit Kaliumpermanganat.

Von

D. Totoiescu.

[Eingegangen am 23. November 1933.]

Im Laufe der Untersuchung einiger Phosphorite aus Beßarabien erwiesen sich auch Eisenbestimmungen als notwendig. Zu diesem Zweck wendeten wir die Methode nach Lunge-Berl[1]) an und bestimmten das Eisen in der gleichen Lösung, die uns zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure nach demselben Handbuch[2]) gedient hatte. Das Verfahren gestattet nämlich die Reduktion von $Fe^{\cdots}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ mit Zink und Schwefelsäure auch in Gegenwart von Phosphorsäure. Nach der Reduktion erfolgte die Titration des Eisens mit Kaliumpermanganat, wie im Lehrbuch von F. P. Treadwell[3]) angegeben ist.

Zu unserer Verwunderung stellten wir einen viel größeren Verbrauch an Kaliumpermanganat fest, als wir ihn auf Grund vorhergehender Bestimmungen erwarteten, auch war der Endpunkt der Oxydation nur schwer mit Sicherheit festzustellen. Während sonst die Oxydation des Ferrosalzes rasch vor sich geht und der Endpunkt derselben leicht zu beobachten ist, erfolgte in unserem Fall die Umwandlung nur langsam. Der Endpunkt war schwer zu erfassen, da immer wieder Entfärbung eintrat. So fanden wir im Laufe einer Bestimmung 15% Eisenoxyd an Stelle von 2,33%, dem tatsächlichen Gehalt.

Dieses merkwürdige Verhalten bewog uns, den Reaktionsmechanismus näher zu untersuchen, um die Ursachen des Mehrverbrauchs an Kaliumpermanganat festzustellen. Auf Grund der chemischen Eigenschaften,

---

[1]) Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 7. Aufl., II, S. 1142 (1922).
[2]) a. a. O. S. 1128.
[3]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 520 (1923).

der in unserer Lösung anwesenden Ionen, kamen wir zu der Überzeugung, daß nur etwa vorhandenes Nitrat-Ion an dem Fehler Schuld sein konnte. Im Anfang unserer Untersuchungen haben wir die Phosphorite nur mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen, mußten aber zu unserem Leidwesen feststellen, daß der Aufschluß nicht vollständig erfolgte. Bei Anwendung von nur wenig Salpetersäure (D 1,52) konnte dieser Übelstand restlos zum Verschwinden gebracht werden. Um die vielleicht noch vorhandene Salpetersäure zu entfernen, wurde die Lösung bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt.

Bei Durchsicht der uns in dieser Frage zugänglichen Literatur fanden wir einander widersprechende Angaben.

So zeigen E. Divers und T. Haga[1]), daß die Salpetersäure in saurer Lösung von Zink und Schwefelsäure nur zu Hydroxylamin und nicht zu Ammoniak reduziert wird. Nach L. J. Simon[2]) reduziert das so gebildete Hydroxylamin Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Graham-Otto[3]) macht darauf aufmerksam, daß Lösungen, in welchen Eisen maßanalytisch bestimmt wird, weder organische Substanzen, noch solche, die eine Reduzierung des Kaliumpermanganats zur Folge haben könnten (wie z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure oder salpetrige Säure) anwesend sein dürfen. Was die Salpetersäure anbelangt, soll dieselbe in hinreichender Verdünnung keinen Einfluß auf das Kaliumpermanganat haben, da dieselbe aber auf Eisenoxydulsalze oxydierend einwirkt, so ist ihre Gegenwart bei der Bestimmung des Eisens mittels Kaliumpermanganats zu vermeiden.

Trotzdem wird in den neuesten Handbüchern der analytischen Chemie diesem Verhalten der Salpetersäure nicht die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt.

Lunge-Berl[4]) z. B. vernachlässigt ihre Gegenwart bei der Bestimmung des Eisens in Eisennitrat, indem dort gesagt wird, daß die Eisenbestimmung, wie beim Ferrisulfat angegeben, ausgeführt werden soll. Geht man so vor, so erhält man, wovon wir uns selbst überzeugen konnten, wegen der anwesenden Salpetersäure ganz falsche Resultate.

An anderer Stelle[5]) wird zur Bestimmung des Eisens nach Otis Handy ein Gemenge von 100 *ccm* Salpetersäure (D 1,42), 300 *ccm* Salzsäure (D 1,20) und 600 *ccm* 25%iger Schwefelsäure angewendet und wie folgt verfahren: „Man löst nach Otis Handy 1 *g* Substanz in 25—30 *ccm* des von ihm angegebenen Säuregemisches, dampft die Lösung bis zur

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **18**, Ref. 526 (1885).
[2]) Compt. rend. **140**, 659 (1905).
[3]) Lehrbuch der anorganischen Chemie 5. Aufl., **4**, 1, S. 873 (1889).
[4]) Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 7. Aufl., II, S. 550 (1922).
[5]) a. a. O. S. 534.

reichlichen Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen ein, nimmt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf, reduziert das Ferrisulfat in der Lösung durch 1 *g* reines Zink und titriert die abgekühlte und verdünnte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung."

In Verfolgung dieses Arbeitsvorgangs konnten wir immer wieder Salpetersäurereste feststellen, die natürlich zu Fehlresultaten führten.

Weiter finden wir im Lunge-Berl[1]) mehrere Verfahren zur Eisenbestimmung in verschiedenen Gesteinen, wobei nach Lösen in Königswasser oder Salpetersäure, mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Zink reduziert und dann titriert wird.

Wir haben mehrere Versuche dieser Art wiederholt und erst bei sehr sorgfältig und hinreichend lange ausgeführtem Abrauchen gute und übereinstimmende Resultate erhalten.

Aber auch die klassischen Lehrbücher der analytischen Chemie Fresenius und Treadwell wiesen die gleichen Umstimmigkeiten wie die oben angeführte Literatur auf.

Bei R. Fresenius[2]) finden wir zwar die Forderung nach einer salpetersäurefreien Eisenlösung vertreten, doch entspricht die dort angeführte, von A. Terreil[3]) gegebene Erklärung nicht den Tatsachen, weil, so lange salpetrige Säure in der Lösung vorhanden ist, eine totale Reduzierung des Ferrisalzes nicht eintreten kann. Die gebildete salpetrige Säure müßte in der schwefelsauren Lösung das Ferrosalz sofort oxydieren und damit als Stickoxyd endgültig aus dem Reaktionskreis ausscheiden. In unseren Versuchen aber haben wir immer eine vollständige Reduktion des Ferrisalzes nachweisen können.

Das Lehrbuch von F. P. Treadwell[4]) für die quantitative Analyse enthält überhaupt keine Hinweise auf das Vorhandensein der Salpetersäure und deren Folgen bei der Eisenbestimmung, obwohl im qualitativen Teil desselben Lehrbuchs[5]) das Verhalten derselben in Gegenwart von Zink angeführt wird. Hierbei soll die Salpetersäure, je nach ihrer Konzentration, entweder in Stickoxyd oder Ammoniak verwandelt werden.

Wenn wir die hier angeführte Literatur zusammenfassend betrachten, läßt sich folgendes feststellen:

1. Während Divers und Haga die Behauptung aufstellen, daß das aus der Salpetersäure durch Zink und Schwefelsäure gebildete Hydroxylamin in saurer Lösung nicht zu Ammoniak reduziert wird, also als End-

[1]) Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 7. Aufl., II, S. 469 (1922).
[2]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 6. Aufl., I, S. 287 (1875).
[3]) Vergl. diese Ztschrft. **6**, 115 (1867).
[4]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 523 (1923).
[5]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie I, 14. Aufl., S. 182 (1930).

produkt anzusehen wäre, finden wir im Treadwell eine andere Ansicht vertreten, da den dortigen Ausführungen gemäß die Reduktion bis zur Bildung von Ammoniak weitergehen kann.

2. Außer im Graham-Otto und Fresenius wird in keinem Lehrbuch auf die Wichtigkeit der Abwesenheit von Salpetersäure während der Eisenbestimmung mittels Kaliumpermanganats hingewiesen. Im Lunge-Berl kommen verschiedene, einander widersprechende Verfahren in Anwendung.

3. Wir selbst erhielten bei Anwesenheit von auch nur Spuren Salpetersäure in der Bestimmungsflüssigkeit zu hohe Werte für den Eisengehalt.

Diese Widersprüche haben uns veranlaßt, hier Aufklärung zu schaffen. Da nur die Salpetersäure den Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat verschulden konnte, haben wir Gemische von Eisensulfat, Schwefel- und Salpetersäure bereitet, wobei die Konzentration der Salpetersäure variierte. In diesen Gemengen wurde nun der Eisengehalt durch Reduktion mit Zink und Titrieren mit Kaliumpermanganatlösung, unter Beobachtung der im Treadwell angeführten Angaben bestimmt. Die erhaltenen Resultate waren unrichtig und einander widersprechend.

Die gleichen Versuche stellten wir mit Gemischen von Schwefel- und Salpetersäure an. Hierbei wurde so verfahren, als wenn Eisen in der Lösung gewesen wäre. Auch in diesem Fall zeigte sich die Wirkung der Salpetersäure. So wurde, um nur ein Beispiel anzuführen, in 100 *ccm* eines Gemenges, welches 5 *ccm* konz. Schwefelsäure und 0,06079 *g* Salpetersäure enthielt, ein Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung festgestellt, der 0,0202 *g* Sauerstoff oder 0,20159 *g* Eisenoxyd entsprach. Der Einfluß der Salpetersäure ist deutlich genug.

Der Reduktionsvorgang war bei unseren Proben immer verschieden und von der angewendeten Temperatur sowie der Salpetersäurekonzentration abhängig. Die Bestimmungen wurden wie folgt ausgeführt:

In einen Meßkolben von 100 *ccm* wurden 50 *ccm* 4 n-Schwefelsäure, eine bestimmte Salpetersäuremenge und 4 *g* chemisch reiner (eisenfreier) Zinkstaub eingebracht; dann wurde mit ausgekochtem destillierten Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach 12 Stunden wurde titriert. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle (S. 187) angeführt.

Vor der Titration wurde mit Diphenylamin auf salpetrige Säure und Salpetersäure geprüft.

Nach der Titration wurde abermals mit Diphenylamin geprüft; die Reaktion fiel immer positiv aus. Wie man aus den Versuchsergebnissen ersieht, steigt der Mehrverbrauch an Kaliumpermanganatlösung im direkten Verhältnis zur angewendeten Salpetersäure. Schon Spuren von Salpetersäure haben einen solchen zur Folge.

Probe Nr.	Salpetersäure in 100 *ccm* *g*	Reaktion mit Diphenylamin	Verbraucht *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung für 100 *ccm*	Entspricht Sauerstoff *g*	Entspricht Eisenoxyd *g*
1	0,91185	negativ	180	0,144	1,437
2	0,6079	negativ	122	0,0976	0,968
3	0,30395	negativ	63	0,0504	0,503
4	0,12158	negativ	27,2	0,02176	0,2171
5	0,06079	negativ	14	0,0112	0,1117
6	0,030395	negativ	11,4	0,00912	0,09101
7	0,012158	negativ	4,8	0,00384	0,03832
8	0,006079	negativ	2,4	0,00192	0,01916
9	0,0030395	negativ	1,2	0,00096	0,009581

Ferner konnten wir den Nachweis erbringen, daß die anwesende Salpetersäure nicht bloß zu salpetriger Säure, wie A. Terreil[1]) angibt, sondern zu Hydroxylamin reduziert wird.

In der Probe Nr. 4 haben wir eine Bestimmung desselben ausgeführt[2]) und ein der angewendeten Salpetersäuremenge äquivalentes Resultat erhalten. Schon durch das Verhalten der reduzierten Proben zum Diphenylamin vor der Titration war die Abwesenheit von salpetriger Säure bewiesen, welche Tatsache durch die positive Reaktion mit Diphenylamin nach dem Titrationsvorgang noch verstärkt wurde.

Um weiter zu sehen, inwieweit die im Verfahren nach Otis Handy zur Anwendung gelangte Salpetersäure durch das Abrauchen mit konz. Schwefelsäure entfernt wird, haben wir wiederholt im Sinne dieser Arbeitsvorschrift verfahren, und gefunden, daß es nicht genügt, nur bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen zu erhitzen, sondern daß das Abrauchen bis fast zur Trockne erfolgen muß, da sonst immer Salpetersäuremengen zurückbleiben, welche dann einen Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat verursachen. Nach dem Verdünnen muß auf Salpetersäure geprüft und im Fall ihrer Anwesenheit das Abrauchen wiederholt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluß der Salpetersäure auf die Eisenbestimmung mittels Kaliumpermanganatlösung, bei vorangegangener Reduktion mit Zink und Schwefelsäure, untersucht und gefunden, daß:

1. die Salpetersäure größtenteils zu Hydroxylamin reduziert wird und dieses einen Mehrverbrauch an Kaliumpermanganatlösung verursacht,

[1]) a. a. O.

[2]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 540 (1923).

2. vor Ausführung der Titration auf die Abwesenheit von Salpetersäure geprüft und dieselbe im Fall ihrer Gegenwart durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden muß,

3. damit die in der Literatur diesbezüglich vorhandenen Widersprüche als gelöst erscheinen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. N. D. Costeanu, spreche ich auch an dieser Stelle für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und sein Wohlwollen meinen wärmsten Dank aus.

Cernauti, im Oktober 1933. Institut für anorganische Chemie der Universität Cernauti (Czernowitz).

Eine neue potentiometrische Bestimmungsmethode der Mercurosalze.

Von

G. Spacu und P. Spacu.

Aus dem Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität zu Cluj (Rumänien).

[Eingegangen am 11. Dezember 1933.]

Um die Mercurosalze durch Fällungsreaktionen potentiometrisch zu bestimmen, sind bis jetzt acht, auf folgenden Reaktionen beruhende Methoden bekannt:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,J' \longrightarrow Hg_2J_2$$ [1])

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' \longrightarrow Hg_2Cl_2$$ [2])

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,Br' \longrightarrow Hg_2Br_2$$ [3])

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,CN' \longrightarrow Hg + Hg(CN)_2$$ [4])

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,CNS' \longrightarrow Hg + Hg(CNS)_2$$ [5])

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + CrO_4'' \longrightarrow Hg_2CrO_4$$ [6])

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' \longrightarrow Hg_2C_2O_4$$ [7])

$$3\,Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,Co(CN)_6''' \longrightarrow (Hg_2)_3[Co(CN)_6]_2$$ [8]).

---

[1]) Erich Müller und H. Aarflot, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 874 (1924); vergl. diese Ztschrft. **67**, 207 (1925/26). L. Maricq, Bull. soc. chim. Belg. **37**, 241 (1928); vergl. diese Ztschrft. **86**, 254 (1932).

[2]) R. Behrend, Ztschrft. f. physik. Chem. **11**, 466 (1893); vergl. diese Ztschrft. **34**, 744 (1895). W. D. Treadwell und L. Weiss, Helv. Chimica Acta **2**, 680 (1919). Florence Fenwick, Dissertation, Michigan 1922, S. 79; vergl. diese Ztschrft. **72**, 379 (1927). Erich Müller, Ztschrft. f. Elektrochem. **30**, 420 (1924); vergl. diese Ztschrft. **72**, 378 (1927); Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 874 (1924); vergl. diese Ztschrft. **67**, 207 (1925/26).

[3]) W. D. Treadwell und L. Weiss, a. a. O.

[4]) Erich Müller und H. Aarflot, a. a. O.

[5]) Erich Müller und H. Aarflot, a. a. O.

[6]) C. Mayr und G. Burger, Monatsh. f. Chem. **53/54**, 493 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 90 (1930).

[7]) C. Mayr und G. Burger, Monatsh. f. Chem. **56**, 113 (1930).

[8]) L. Czaporowski und J. Wiercińsk, Roczniki Chemji **11**, 95 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 290 (1932).

In einer früheren Abhandlung[1]) haben wir eine volumetrische und gravimetrische Bestimmungsmethode der Mercurosalze veröffentlicht, die auf folgender Reaktion beruht:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,KJO_3 = Hg_2(JO_3)_2 + 2\,KNO_3.$$

Gestützt auf diese Reaktion und auf die Tatsache, daß das Mercurojodat ein hinreichend kleines Löslichkeitsprodukt besitzt[1]) ($Lp = 3{,}4 \times 10^{-13}$), haben wir versucht, eine neue potentiometrische Bestimmungsmethode für $Hg_2^{\cdot\cdot}$ auszuarbeiten.

Ausführung der Methode. Als Mercurosalz haben wir eine 0,1 m-Mercuronitratlösung benutzt (welche keine Spuren von Mercurinitrat enthielt), deren Titer auf elektrolytischem Weg bestimmt wurde; das Reagens war eine 0,1 m-Kaliumjodatlösung, deren Titer volumetrisch mit Natriumthiosulfat bestimmt wurde. Wir haben mit 30%igen Alkohollösungen gearbeitet, und das Volumen der zu titrierenden Lösung auf 90 *ccm* gehalten (10 *ccm* Mercuronitratlösung + 80 *ccm* 30%iger Alkohol). Als Indikatorelektrode wurde ein verquecksilberter Platindraht benutzt. Man läßt die Jodatlösung zu der Mercurosalzlösung zufließen und nicht umgekehrt. Das Anfangspotential, gemessen gegen die Kalomelnormalelektrode, ist + 0,445 bis + 0,447 Volt. Während der Titration stellen sich die Potentiale schnell ein; dennoch ist es aber empfehlenswert, nach jedem Hinzufügen des Reagenses noch 3 bis 6 Minuten zu warten, um etwaige Schwankungen der Potentiale zu vermeiden. Da der Potentialumschlag leicht zu bestimmen ist, kann man aus dem Gang der Potentiale durch Interpolation den richtigen Wert des Äquivalenzpunktes berechnen. Im allgemeinen beträgt die Dauer der Titration höchstens eine Stunde. Der Verlauf der ersten Titration ist aus der Titrationskurve zu ersehen (Abb. 15) und einige andere nach dieser Methode ausgeführte Titrationen sind in den Tabellen I—VI (S. 190/191) angegeben. Ein starkes Umrühren der Lösung ist nicht notwendig, da der perlmutterfarbige Niederschlag von $Hg_2(JO_3)_2$ krystallinisch und adsorptionsunfähig ist.

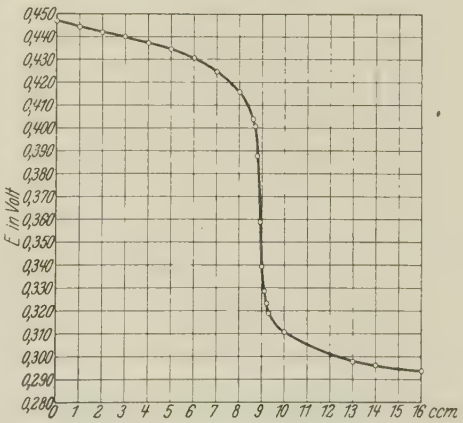


Abb. 15.

[1]) Diese Ztschrft. **96**, 30 (1934).

Tabelle I.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	+ 0,447		
1	+ 0,444		
2	+ 0,442		
3	+ 0,440		
4	+ 0,437		
5	+ 0,434		
6	+ 0,430		
7	+ 0,425		
8	+ 0,416		
8,6	+ 0,404	32	
8,7	+ 0,401	132	
8,8	+ 0,388	292	Maximum
8,9	+ 0,359	200	
9,0	+ 0,339	100	
9,1	+ 0,329	60	
9,2	+ 0,323		
10	+ 0,311		
13	+ 0,298		
14	+ 0,296		
16	+ 0,294		

Gefunden: 8,864; berechnet: 8,870

Tabelle II.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	+ 0,447		
1	+ 0,444		
2	+ 0,442		
3	+ 0,440		
4	+ 0,437		
5	+ 0,435		
6	+ 0,431		
7	+ 0,425		
8	+ 0,418		
8,6	+ 0,404	32	
8,7	+ 0,401	130	
8,8	+ 0,388	250	Maximum
8,9	+ 0,363	230	
9,0	+ 0,340	120	
9,1	+ 0,328	50	
9,2	+ 0,323		

Gefunden: 8,885; berechnet: 8,870

Tabelle III.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	+ 0,446		
1	+ 0,444		
2	+ 0,442		
3	+ 0,440		
4	+ 0,437		
5	+ 0,433		
6	+ 0,429		
7	+ 0,424		
8	+ 0,416		
8,6	+ 0,402	40	
8,7	+ 0,398	120	
8,8	+ 0,386	260	Maximum
8,9	+ 0,360	200	
9,0	+ 0,340	120	
9,1	+ 0,328	50	
9,2	+ 0,323		

Gefunden: 8,870; berechnet: 8,870

Tabelle IV.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	+ 0,447		
1	+ 0,445		
2	+ 0,442		
3	+ 0,440		
4	+ 0,438		
5	+ 0,435		
6	+ 0,431		
7	+ 0,425		
8	+ 0,417		
8,6	+ 0,402	30	
8,7	+ 0,399	80	
8,8	+ 0,391	250	Maximum
8,9	+ 0,366	200	
9,0	+ 0,346	120	
9,1	+ 0,334	60	
9,2	+ 0,328		

Gefunden: 8,877; berechnet: 8,870

Tabelle V.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	+ 0,447		
1	+ 0,445		
2	+ 0,442		
3	+ 0,440		
4	+ 0,437		
5	+ 0,434		
6	+ 0,431		
7	+ 0,425		
8	+ 0,417		
8,6	+ 0,405		
8,7	+ 0,402	30	
8,8	+ 0,389	130	
8,9	+ 0,362	270	Maximum
9,0	+ 0,342	200	
9,1	+ 0,332	100	
9,2	+ 0,326	60	

Gefunden: 8,867; berechnet: 8,870

Tabelle VI.

V *ccm*	E Volt	$\frac{dE}{dV}$	
0	+ 0,445		
1	+ 0,444		
2	+ 0,442		
3	+ 0,440		
4	+ 0,437		
5	+ 0,434		
6	+ 0,431		
7	+ 0,425		
8	+ 0,416		
8,6	+ 0,404		
8,7	+ 0,400	40	
8,8	+ 0,388	120	
8,9	+ 0,363	250	Maximum
9,0	+ 0,342	210	
9,1	+ 0,330	120	
9,2	+ 0,324	60	

Gefunden: 8,877; berechnet: 8,870.

Die in den Tabellen I—VI angeführten Titrationen wurden in einer von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt[1]) beschriebenen Kompensationsanordnung verfolgt, welche die Ablesung der Potentiale bis auf einige Zehntelmillivolt gestattet.

Da wir in wäßriger Lösung nur einen flachen Sprung erhielten, entschlossen wir uns, in alkoholischer Lösung zu arbeiten; die 30%ige alkoholische Titrierlösung erwies sich als die zweckmäßigste. Durch Einhaltung dieser Bedingungen wurde die Variationskurve des Potentials regelmäßig, und der Sprung präzis und stark.

Eine mehr als 35%ige Konzentration der Titrierlösung an Alkohol verursachte eine Passivität der Indikatorelektrode.

Obwohl ein alkoholisches Medium die elektrometrische Titration der sehr verdünnten Lösungen im allgemeinen sehr erleichtert, sind wir in diesem Fall infolge eines anderen Nachteils zu keinem guten Resultat gelangt. Bei großen Verdünnungen (0,01 *m*) tritt eine Passivität der Indikatorelektrode ein und das auf der Platinelektrode niedergeschlagene Quecksilber geht teilweise in Lösung. Diese Passivität erfolgt ganz in der Nähe des Äquivalenzpunktes, wenn zugleich die Konzentration der Mercuro-Ionen in der Lösung vermindert wird. Da die Indikator-

[1]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **19**, 249 (1899); Elektrotechn. Ztschrft. **20**, 643 (1899).

elektrode also unempfindlich ist, kann der Potentialsprung nicht mehr wahrgenommen werden, und die Titration ist nicht mehr genau.

Aus den angeführten Ergebnissen (Tabellen I—VI, S. 190/191) ist aber zu ersehen, daß die Methode für 0,1 m-Lösungen sehr gute Resultate gibt. Der Sprung (250—300 Millivolt) erfolgt präzis, wenn man 0,1 *ccm* des erwähnten Reagenses benutzt, und der Äquivalenzpunkt wird gut bestimmt.

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue potentiometrische Bestimmungsmethode des Mercuro-Ions ausgearbeitet, welche auf der Bildung des schwerlöslichen Mercurojodats beruht.

Um einen guten Potentialsprung zu erhalten, benutzt man eine 30%ige alkoholische Titrierlösung. Bei Anwendung einer 0,1 m-Lösung und Zufließen der Jodatlösung in die zu titrierende Mercurosalzlösung erhält man sehr gute Ergebnisse. Bei größeren Verdünnungen (0,01 m) kann der Äquivalenzpunkt infolge der Passivität der Indikatorelektrode nicht genau bestimmt werden.

Notiz über Kupfersalzperlen.

Von

Hans Rakett.

[Eingegangen am 12. Dezember 1933.]

Allgemein bekannt ist die Verwendung der Borax-, bezw. Phosphorsalzperle zum Nachweis von Kupfer. Kaum bekannt jedoch ist die große Empfindlichkeit, die diese Reaktion besitzt. Gelingt es doch, Kupfermengen von 1 Mikrogramm und weniger zuverlässig nachzuweisen. Da mir eine Mikrowaage nicht zur Verfügung stand, stellte ich die Empfindlichkeit der Reaktion mit Filmgold fest, wie es zur Herstellung von Zigarettenmundstücken dient. Mit einem Stückchen von 0,2 *mm* im Quadrat, entsprechend 0,4 Mikrogramm Kupfer, gelingt der Nachweis noch ausgezeichnet. Damit ist aber die Grenze der Empfindlichkeit noch keineswegs erreicht. Selbst mit Kupfermengen, wie sie im Golddruck von Zigaretten als i-Punkte vorhanden sind, war die Reaktion noch einwandfrei. Die Ausführung der Reaktion entspricht durchaus der sonst üblichen, nur muß man dafür sorgen, daß die Perle sehr klein bleibt. Es ist daher zweckmäßig, die Reaktion auf der Stirnfläche eines dünnen Magnesiastäbchens auszuführen. Diese Art der Ausführung gibt auch sonst bei Perlenproben gute Resultate.

Man schmelzt auf die Stirnfläche eines dünnen Magnesiastäbchens ein Körnchen Borax oder Phosphorsalz. Auf das geschmolzene Salz

bringt man die zu untersuchende Probe, glüht durch und reduziert entweder in der reduzierenden Flamme oder einfacher durch Aufbringen eines Körnchens reinen Zinns. Je nach der vorliegenden Menge Kupfer tritt die bekannte Packsiegellackfarbe über die ganze Fläche auf oder nur an der Berührungsstelle mit dem Zinnkügelchen. In dieser Ausführungsform ist die Reaktion bei Kupfermengen von der Größenordnung von 0,1—1 Mikrogramm als einfache mikrochemische Reaktion zu verwenden.

Über Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichselektroden.

Von

Werner Hiltner.

[Eingegangen am 12. Januar 1934.]

Meine Abhandlung „Über das Verhalten von Silberelektroden ‚zweiter Art' als Vergleichs- und Indikatorelektrode"[1]) veranlaßt Fr. L. Hahn[2]) zu einem Prioritätsanspruch auf die Verwendungsmöglichkeit halogenisierter Silberelektroden als Vergleichselektroden bei Säure-Base-Messungen. Ich möchte dazu bemerken, daß ich auf Grund theoretischer Überlegungen derartige Elektroden neben anderen, deren schwerlösliche Salze ebenfalls Kationenleiter sind, bereits im S. S. 1931 hergestellt habe. Die in der Folgezeit mit diesen Elektroden nicht nur in der Acidimetrie gesammelten praktischen Erfahrungen veranlaßten mich, diese Elektroden zu modifizieren — Aufschmelzen der Silberhalogenide auf Platinelektroden — und sie gesetzlich schützen zu lassen durch das D.R.G.M. 1212671, welches am 23. März 1932 in das Register des Patentamtes eingetragen wurde.

Daß meine Abhandlung erst jetzt erschienen ist, hat seinen Grund darin, daß ich im Anschluß an diese Arbeiten die vielseitige Verwendungsmöglichkeit dieser und ähnlicher Elektroden auch als Indikatorelektroden untersucht habe, um über beide, die ja in enger Beziehung zueinander stehen, zusammenhängend berichten zu können.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Hölemann. W. Fresenius. D. Brzeziner. M. Frommes.

Elektroanalyse. 1. Apparatives. Seit dem letzten Bericht[3]) sind in apparativer Hinsicht keine Neuerungen zu verzeichnen. Für den Gebrauch

[1]) Diese Ztschrft. **95**, 37 (1933).
[2]) Diese Ztschrft. **95**, 337 (1933).
[3]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 197 (1933).

von Niob und Tantal als Kathodenmaterial haben sich D. F. Calhane und C. M. Alber[1]) eingesetzt. Sie erhielten bei Kupfer-, Zink-, Silber- und Nickelbestimmungen ebenso gute Resultate wie mit Platinnetzelektroden. Als besonderen Vorteil bei der Zinkfällung heben sie hervor, daß kein Schutzüberzug notwendig ist. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten über die Anwendbarkeit des Tantals wird die Vorschrift bestätigt, daß diese Elektroden nach wenigen Bestimmungen mechanisch zu reinigen sind; wenn das nicht geschieht, werden die Ergebnisse ungenau.

2. Methodisches. Falls man unter Elektroanalyse diejenige Analysenmethode versteht, die sich des elektrischen Stromes bedient, um einen oder mehrere Bestandteile einer Analysensubstanz in die bestimmbare Form zu bringen, so muß man die beiden folgenden Verfahren als eine Erweiterung dieses Gebietes betrachten. Bei der elektrographischen Methode von A. Glazunov[2]) werden Metalle, bezw. Legierungen untersucht, indem man sie anodisch mittels eines passend gewählten Stromes auflöst und das zu bestimmende Element durch ein spezifisches Reagens ausfällt.

Über die mit J. Křivohlavy[3]) untersuchte elektrographische Bestimmung des Nickels in Nickelstählen ist schon an anderer Stelle in dieser Zeitschrift[4]) berichtet worden.

Bei der Methode von J. Ludmila und B. G. Šimek[5]) handelt es sich darum, die Wanderung eines Bestandteiles zur Anode auszunutzen. Um Kohlen die Huminsäuren mit alkalischen Lösungsmitteln zu entziehen, werden sie in den Kathodenraum einer Elektrolysenzelle gebracht. Beim Stromdurchgang wandern die Huminsäuren in den Anodenraum, wo sie unter Umständen ausgeflockt werden. So läßt sich der Huminsäuregehalt der Braunkohlen bestimmen.

3. Einzelfällungen und Trennungen bei makrochemischen Mengen. Im Hinblick auf die Brauchbarkeit von Metallniederschlägen erscheinen zwei Untersuchungen bemerkenswert, wenn sie sich auch nicht unmittelbar mit analytischen Aufgaben befassen. Die Struktur von elektrolytisch abgeschiedenem Nickel haben V. Kohlschütter und H. Schödl[6]) erforscht. Nach der Abscheidung von Nickel zieht sich das gefällte Metall oft nachträglich noch weiter zusammen, was die Haftfestigkeit beeinträchtigen kann. Dieser Erscheinung haben die Verfasser ihre besondere Aufmerksamkeit gewidmet und die Umstände festgestellt, welche dieses Verhalten beeinflussen. Eine Gasbeladung, z. B. durch gleichzeitig entwickelten Wasserstoff, begünstigt die Kontraktion. Ferner ist die Gegenwart von Chlor-Ionen nachteilig für die Beschaffenheit des gefällten Nickels, was die Erfahrungen in der Elektroanalyse bestätigt. P. Jacquet[7]) hat sich mit der Adsorption von Kolloiden an Metallnieder-

[1]) Transact. Electrochem. Soc. **63** (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3334 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 136 (1931). — [3]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **161**, 373 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 174 (1933). — [5]) Vortrag auf dem 12. Kongreß für techn. Chemie d. Société industrielle Prag 1932, nach Brennstoffchemie **13**, 413 (1932). — [6]) Helv. Chimica Acta **5**, 490 (1922). — [7]) Compt. rend. **196**, 921 (1933).

schlägen befaßt und dabei den Einfluß auf die Haftfestigkeit der Niederschläge besonders berücksichtigt. Die an der Oberfläche der Elektrode oder des Niederschlages festgehaltene Kolloidschicht soll nach der Meinung des Verfassers eine ähnliche Wirkung wie Fettspuren haben. Um die Verhältnisse zu prüfen, bediente sich der französische Forscher des folgenden Verfahrens: Die Elektroden wurden in bestimmter Weise in die Kolloidlösungen eingetaucht und nach gutem Abspülen galvanisch verkupfert. Auf verschiedene Weise konnten die Haftfestigkeit und der Spannungszustand der Kupferniederschläge untersucht werden. Hydroxylhaltige Kolloide (Gummiarten, Dextrin) beeinträchtigen die Haftfestigkeit der Metallniederschläge nicht und verursachen auch keine inneren Spannungen. Proteine und deren Abbauprodukte (Peptone) wirken schädlich, und zwar von gewissen Mindestkonzentrationen ab. Oberhalb einer bestimmten Konzentration der Kolloidlösung, in welche die Elektrode getaucht wurde, haftet der Niederschlag überhaupt nicht mehr. Die Dauer des Eintauchens in die Kolloidlösung hat fast keinen Einfluß. Die Kolloidschicht haftet sehr fest; sie kann selbst nicht durch kochendes Wasser oder Ablösen des schlecht haftenden Metallniederschlages entfernt werden. Ein neu auf die gleiche Elektrode gefällter Metallniederschlag zeigt wieder die nämlichen Mängel. Diese Erfahrungen müssen berücksichtigt werden, wenn man in der Elektroanalyse Kolloide zusetzen will.

Die Zinkbestimmung in sauren Lösungen ist von R. Belasio und E. Mellana[1]) bearbeitet worden. Das Verfahren hat sich bewährt bei der Analyse von Handelszink, Messing, Bronze, Neusilber und Zinkmineralien. Nach M. Giordani[2]) soll jedoch bei der Elektrolyse Überschwefelsäure entstehen und die Bleidioxydanode angreifen. Dieser Übelstand läßt sich durch Zugabe reduzierender Substanzen vermeiden. Am besten hat sich Glucose bewährt. Beispielsweise werden 0,6 *g* Zink, in 250 *ccm* gelöst, mit Ammoniak neutralisiert, mit 20 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure, 5 *g* Natriumsulfat und 12 *g* Glucose versetzt. Als Anode schlägt der Verfasser eine Spirale aus Bleidraht (Durchmesser 2 *mm*, Länge 18 *cm*) und als Kathode ein Bleinetz vor. Bei einer Stromstärke von 0,3 A und einer Spannung von 3,8 V werden gute Resultate erhalten.

Hisashi Kiyota[3]) hat erneut die Bedingungen untersucht, unter denen größere Zinkmengen aus sauren Lösungen abgeschieden werden können. Er arbeitete mit einer Platinschale von 150 *ccm* Inhalt und einer konstanten Rührgeschwindigkeit von 1500 Umdrehungen in der Minute. Mit schwefelsauren Elektrolyten wurden keine brauchbaren Ergebnisse erhalten, was nach Ansicht des Berichterstatters wahrscheinlich auf die Art der Elektrode zurückzuführen ist. Für Essigsäure wurden die höchsten brauchbaren Konzentrationen zu 0,15—0,33 n gefunden, wenn die zugehörigen Zinkgehalte zwischen 0,5 und 1,0 *g* lagen. Die

[1]) Annali Chim. Appl. **17**, 336 (1927); vergl. diese Ztschrft. **75**, 252 (1928). — [2]) Annali Chim. Appl. **18**, 63 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 2848 (1928). — [3]) Memoirs of the College of Science Kyoto Imp. Univ. A **15**, 301 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1326 (1933).

Dauer schwankte zwischen 80 und 40 Minuten. Mit 0,5—0,6 A wurde elektrolysiert, bis sich mit Kaliumferrocyanid kein Zink mehr nachweisen ließ. Dann erhöhte der Verfasser die Stromstärke auf 3—4 A und ließ den Strom noch 10 Minuten einwirken. Natrium- und Ammoniumsulfat störten nicht bei Konzentrationen, die unter 0,15 n liegen. Die Schale konnte anschließend sofort zur nächsten Fällung benutzt werden, ohne daß man den Zinkniederschlag vorher entfernte.

J. Guzmán[1]) hat sich mit der Makroelektroanalyse von Kobalt, Zink, Cadmium, Silber, Quecksilber, Kupfer und Nickel befaßt. Er versteht unter Makroelektroanalysen solche, bei denen Niederschlagsmengen von 1 *g* oder mehr in Frage kommen. Für diese Elektrolysen verwendet er möglichst Elektroden aus unedlem Material. Die Fällungsbedingungen für die einzelnen Metalle sind aus der Tabelle S. 197 zu ersehen.

Das Verfahren bei der Trennung von Kupfer und Nickel ergibt sich ohne weiteres aus den obigen Fällungsbedingungen. Die Kupferfällung wird, wie angegeben, aus der salpetersauren Lösung vorgenommen (Dauer 30—40 Minuten). Dann neutralisiert man und gibt noch die für die Elektrolyse des Nickels erforderlichen Zusätze zur Restlösung.

Trennungen des Kupfers von anderen Metallen sind noch von verschiedenen Seiten bearbeitet worden. C. G. Donovan[2]) hat die bekannte Methode der Blei-Kupfer-Trennung auf die Analyse der Bordeaux-Bleiarsenat-Mischungen angewendet. Er destilliert Arsen mit Salzsäure und Bromwasserstoff ab, führt die zurückbleibenden Chloride und Bromide durch mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure in Nitrate über und elektrolysiert die heiße salpetersaure Lösung. Das Bleidioxyd wird 1 Stunde bei 105—110° getrocknet. Als empirische Umrechnungsfaktoren (auf Bleioxyd) benutzt der Verfasser für Auswagen von 0,0723 bis 0,5101 *g* Bleidioxyd Werte von 0,9318—0,9247 (im Mittel 0,9267). Diese Zahlen liegen wesentlich über den von M. Garcia[3]) bei 100 bis 110° ermittelten Faktoren:

Für 0,2—1,0 *g* Blei ($Pb:PbO_2 = 0{,}851$) entspricht $PbO:PbO_2$ 0,9162. Für 0,01—0,1 *g* Blei ($Pb:PbO_2 = 0{,}845$) entspricht $PbO:PbO_2$ 0,9103. Die Werte von Donovan nähern sich dem theoretischen Verhältnis $PbO:PbO_2 = 0{,}9331$ und zeigen mit wachsender Auswage das umgekehrte Verhalten wie die von Garcia ermittelten. So bleibt das Umrechnungsverhältnis für die Trockentemperatur von 100—110° noch recht unsicher. Nach den Erfahrungen des Berichterstatters erscheint es besser, bei etwa 180° zu trocknen und mit dem theoretischen Faktor zu rechnen, wie es kürzlich von W. T. Schrenk und Ph. H. Delano[4]) erneut nachgeprüft worden ist.

[1]) Ann. Soc. Españ. Fis. Quim. **30**, 433 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3276 (1932); J. Guzmán und A. Rancaño, Ann. Soc. Españ. Fis. Quim. **31**, 348 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 913 (1933). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **15**, 289 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1224 (1932). — [3]) Quimica e Industria **9**, 1 (1932); vergl. diese Ztschrft. **91**, 203 (1933). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 27 (1931); vergl. diese Ztschrft. **87**, 217 (1932).

Metall	Kathode	Anode	Angewendete Menge	Zusätze	Spannung	Stromstärke
Kobalt	Kupferdrahtnetz	passivierter Eisendraht	1 – 1,5 *g*	40 *g* $(NH_4)_2SO_4$ 20 *g* Na_2SO_3 75 *ccm* NH_3 (D 0,910)	2,8 V	2,4 A bei Beginn 1,6 A am Ende
Zink[1]	Silber	„	5 *g* $ZnSO_4$	15 *ccm* NH_3 (D 0,910) 1 *g* KCN 20 *g* $(NH_4)_2SO_4$	4,2 V bei Beginn	—
Cadmium	„	„	1 *g* $CdSO_4$	7 *ccm* NH_3 25 *g* $(NH_4)_2SO_4$	2,7 V	2,5 A bei Beginn 1 A am Ende
Silber	Kupfernetz versilbert[2]	„	1 *g*	20 *g* $(NH_4)_2SO_4$ 5 *g* NaOH	1,2 V	1 A bei Beginn 0,2 A am Ende
Quecksilber . . .	Kupfernetz versilbert[3]	„	—	gelöst in gerade hinreichender Menge HNO_3 (D 1,2)	1,7 – 2,9 V	1,5 A konstant[4]
Kupfer	Kupfernetz 400 *qcm* Oberfläche oder Eisennetz	Platinspirale	1 - 2 *g*	gelöst in HNO_3(D 1,2) 1 *g* $(NH_4)_2SO_4$	—	4 5 A
Nickel	wie beim Kupfer	passivierter Eisendraht	—	11 *g* $(NH_4)_2SO_4$ 5 *g* Na_2SO_3 25 *ccm* NH_3 (D 0,92)	—	4 – 5 A

[1]) Trockenschranktemperatur nicht über 70°. Der Niederschlag wird von der Elektrode entfernt, indem man den Silberrahmen in 2%iger Sodalösung als Anode schaltet und einen Strom von 3 A hindurchschickt. Nach der Elektrolyse wäscht man ihn mit Schwefelsäure, die einige Tropfen Salpetersäure enthält. — [2]) Versilberung: Das Kupfernetz taucht als Kathode in eine Kaliumsilbercyanidlösung, die etwa 1 *g* Silber enthält. Als Anodenflüssigkeit dient 1%ige Kaliumcyanidlösung, in der sich eine Kupferanode befindet. — [3]) Die Versilberung erfolgt nach dem Verfahren in Anmerkung 2. Dann wird auf das Netz Quecksilber gefällt. Man kann es später durch Elektrolyse in Natriumchloridlösung größtenteils wieder entfernen und das Netz für die nächste Analyse sofort wieder versilbern. — [4]) Der Niederschlag wird mit Aceton gewaschen.

Die Bestimmung kleiner Bleimengen in Kupfer und kupferreichen Legierungen ist nach B. Jones[1]) nicht genau genug durchführbar, wenn man nach den bisher bekannten Verfahren arbeitet. Die zuverlässigen Methoden sind zu langwierig, die weniger genauen verbieten sich bei einem Gehalt von etwa 0,2% Blei. Der Verfasser unterzieht alle Möglichkeiten einer eingehenden Kritik und entscheidet sich dafür, nach der Entfernung etwa störender Elemente das Blei anodisch als Dioxyd abzuscheiden, dieses wieder aufzulösen und dann in passender Weise colorimetrisch zu bestimmen. Zu diesem Zweck muß der Anwendungsbereich der bisherigen colorimetrischen Methoden (höchstzulässige Bleimenge 1 γ) erweitert werden auf obere Grenzen von einigen Milligramm. Jones wendet sein früher beschriebenes[2]) Verfahren an. Durch Vorversuche hat er ferner die geeigneten Fällungsbedingungen für kleine Bleimengen ermittelt, die nicht gleich sind mit denen der Kupferfällung. Infolgedessen ist es nicht angängig, beide Metalle gleichzeitig zu fällen. Je geringer die Bleimenge, desto niedriger muß der Säuregehalt in der Analysenlösung sein. In großen Zügen ergibt sich so das folgende allgemeine Verfahren, das brauchbar ist bei Gegenwart von Kupfer, Eisen, Zink, Nickel, Aluminium, Zinn, Antimon, Magnesium, Chrom, Vanadin, Bor und nicht zu großen Mengen Phosphor: 3 *g* Legierung (wenn nötig 5—10 *g*) werden in Salpetersäure (20 *ccm* [D 1,2] + 10 *ccm* [D 1,42]) gelöst; die Lösung wird bis zum Farbwechsel von Blau in Grün eingedampft (Vorsicht, damit kein Eisen ausfällt!), mit 3 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) und Wasser versetzt, bis sich alles gelöst hat, auf ein Volumen von 250 *ccm* gebracht und ist damit zur Elektrolyse bereit. Wenn die Legierung Zinn und Antimon enthält, tritt beim Verdünnen Hydrolyse ein. Ist die Trübung geringfügig, so kann sofort elektrolysiert werden. Falls ein Niederschlag entsteht, ist dieser abzufiltrieren und gut auszuwaschen. Zinnreiche Legierungen liefern auf diese Weise unreine Zinnsäure, die man auf einem quantitativen Filter sammelt und mit Ammoniumnitratlösung von anhaftender Kupferlösung befreit. Das Filtrat wird beiseite gestellt. Das Filter bringt man in einen Kjeldahlkolben, zerstört durch Erhitzen mit 10 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) und 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) die organische Substanz (bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzen). Bei Bedarf ist noch mehr Schwefelsäure (10 *ccm*) oder Salpetersäure anzuwenden. Nach dem Verdünnen auf ein Volumen von 50 *ccm* kocht man langsam, um ungelöstes Eisen(3)-sulfat in Lösung zu bringen. Inzwischen hat man sich eine klare, warme Lösung von 20 *g* Natriumhydroxyd (für 20 *ccm* Schwefelsäure 30 *g* Natriumhydroxyd) und einigen *ccm* Natriumsulfidlösung bereitet, in die man die schwefelsaure Zinnlösung, die etwas abgekühlt ist, einlaufen läßt. Danach muß die Lösung alkalisch reagieren. Die entstehenden Sulfide (hauptsächlich Kupfer und Eisen enthaltend) reißen alle Bleispuren mit. Nötigenfalls müssen vorher der Zinnlösung einige *mg* Kupfer zugefügt werden, um diese Wirkung hervorzurufen. Nachdem man zum Sieden erhitzt hat, filtriert man durch ein dickes

[1]) Analyst **58**, 11 (1933). — [2]) Analyst **55**, 318 (1930); vergl. diese Ztschrft. **86**, 462 (1931).

Papierfilter, wäscht mit heißer 5%iger Ammonnitratlösung, dann mit Natronlauge und wieder mit Ammonnitratlösung, um die Natriumsalze zu verdrängen. Aus den Filtraten kann man durch Ansäuern Zinn und Antimon ausfällen. Die Sulfide, welche das Blei enthalten, werden mit heißem, verdünnten Königswasser gelöst (3—4mal über das Filter gießen); die Lösung mit dem Waschwasser dampft man bis zur Sirupdicke ein, fügt 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) hinzu und dampft nochmals ein, bis Kupfernitrat auskrystallisiert. Man vereinigt mit dem Filtrat von der Zinnsäureabscheidung und kann dann elektrolysieren. Dieses Verfahren verdient den Vorzug gegenüber der Soda-Schwefel-Schmelze, da die Abscheidung des Zinns in einem Gang möglich ist. Bei der Elektrolyse soll die Stromstärke nicht über 2 A betragen, weil sonst an der Kathode salpetrige Säure entsteht, die Bleidioxyd löst. Als Elektroden dienen zwei mattierte Platinnetze, von denen die Anode mit 400 Umdrehungen in der Minute rotieren muß. Die Elektrolyse dauert 45 Minuten. Man wäscht dann unter Strom mit einer Spritzflasche aus. Das an der Anode haftende Bleidioxyd wird in Salzsäure (1:1) gelöst. Dies geht leicht, wenn der Niederschlag rein ist. Bei geringem Gehalt an Mangan, Wismut usw. dauert das Auflösen länger. Die klare Lösung wird eingedampft und schließlich auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Den Rückstand löst man in 8 Tropfen Salzsäure (1:1) und verdünnt mit Wasser auf 50 *ccm*. Man erhitzt, bis die Lösung klar ist, gibt 10 *ccm* etwa 0,1 n-Kaliumbichromatlösung hinzu und fällt so das Blei aus, das nach dem angeführten Verfahren colorimetrisch bestimmt werden kann. Die Dauer für eine so durchgeführte Bleibestimmung beträgt 3 Stunden, wenn keine störenden Bestandteile zugegen sind. Die angeführten Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit dem Wert des zugefügten Bleis. Das beschriebene Verfahren muß abgeändert werden, wenn eines der folgenden Elemente anwesend ist: Mangan, Arsen, Phosphor, Wismut oder Silber. Ist bei der Bleielektrolyse Mangan zugegen, so kann das Mangan anodisch zu Permanganat oxydiert werden, das in dem Endstadium der Elektrolyse wieder zu vierwertigem Mangan reduziert wird und sich an der Anode zusammen mit dem Blei abscheidet. Bei geringen Mangangehalten (unter 0,2%) kann man sich helfen, indem man während der Elektrolyse das entstehende Permanganat durch vorsichtigen Zusatz einer 50%igen Hydrazinnitratlösung reduziert. In dem abgeschiedenen Bleidioxyd stört der geringe Mangangehalt bei der colorimetrischen Bestimmung nicht. Wenn der Mangangehalt über 2% liegt, so muß die Hauptmenge des Kupfers durch Elektrolyse in stark saurer Lösung elektrolytisch entfernt werden. Zur Restlösung gibt man Elektrolyteisen oder kohlenstoffarmen Stahl, oxydiert mit Salpetersäure und macht ammoniakalisch. Der in der Siedehitze zusammengeballte Niederschlag wird abfiltriert, gut ausgewaschen und nochmals gelöst; die Fällung wird unter Zusatz von Eisen wiederholt. Alles Blei befindet sich im Eisenniederschlag und wird auf diese Weise von der Hauptmenge des Mangans durch die wiederholte Fällung abgetrennt. Die Ammonsalze halten das Mangan in Lösung. Der früher erhaltene Kupferniederschlag und der bleihaltige Hydroxyd-

niederschlag werden gelöst; die vereinigten Lösungen elektrolysiert man in der angegebenen Weise. Arsen verhindert die völlige Ausfällung des Bleidioxyds. In diesem Fall trennt man wie bei höheren Mangangehalten die Hauptmenge des Kupfers ab. Dann verfährt man mit der Restlösung wie bei der Trennung des Antimons und Zinns von Kupfer und Eisen, wobei das Arsen aus der Sulfosalzlösung gewonnen werden kann. Phosphor stört nicht bei Gehalten unter 0,5%. Bei höheren Gehalten muß die Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat abgeschieden werden. Ist viel Zinn zugegen (Phosphorbronze), so geht die Phosphorsäure in den Zinnsäureniederschlag. Dann ist die Molybdatfällung überflüssig. Da Wismut in Legierungen zu selten angetroffen wird, hat der Verfasser für diesen Fall keine besondere Methode ausgearbeitet. Silber stört nur in wesentlichen Mengen (bei den Handelslegierungen sehr selten!); es muß dann vor der Elektrolyse als Metall gefällt werden, da sonst die Blei- und Kupferniederschläge nicht brauchbar sind.

M. G. Raeder und R. Höifors[1]) haben die Bedingungen untersucht, unter denen sich Kupfer von Arsen und Selen trennen läßt. Die Lösung, die das Arsen als Arsenat und das Selen als Selenit enthalten muß, wird tropfenweise mit einer Lösung von Kaliumcyanid versetzt, bis das Kupfer(1)-cyanid sich gelöst hat, dann mit einem kleinen Überschuß an Kaliumcyanid (0,03—0,05 *g* höchstens) und mit 15 *ccm* Ammoniak. Bei 70—75° wird mit einer rotierenden Netzkathode elektrolysiert (600 Umdrehungen in der Minute). Die Spannung soll 4 V, die Stromstärke 2—4 A betragen. Wenn die Spannung höher liegt, wird Arsen an der Kathode reduziert und mit abgeschieden. Bei niedrigeren Spannungen und zu hohem Überschuß an Kaliumcyanid wird die gewöhnlich notwendige Elektrolysendauer von 20 Minuten unnötig verlängert und damit die Reduktion des Arsenat-Ions wieder begünstigt.

Die Trennung des Wismuts vom Blei, die auf rein elektrochemischem Weg schwierig ist, haben L. Lucchi und A. Bartocci[2]) bei der elektrolytischen Bestimmung des Wismuts in Legierungen mit Blei umgangen. Sie trennen chemisch nach einer abgeänderten Brunckschen Methode: Die Probe (mit nicht mehr als 0,1—0,2 *g* Wismut) wird in Salpetersäure gelöst. Die Lösung dampft man auf 2—3 *ccm* ein und verdünnt mit 20—30 *ccm* Wasser. Man fällt das Blei mit 3 *ccm* konz. Schwefelsäure, filtriert und wäscht mit 5%iger Schwefelsäure. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit etwa 20 *ccm* Wasser wieder aufgenommen und nach dem Zusatz von Phenolphthalein mit Baritlauge alkalisch gemacht. Nach Zugabe von 1—2 *ccm* konz. Salpetersäure wird ohne Rücksicht auf den Niederschlag in einem 100 *ccm*-Becherglas elektrolysiert. Man benutzt als Kathode ein cylindrisches Netz und als Anode eine Platinspirale. Die Spannung soll 1,8—1,9 V, die Stromstärke 0,1 A und die Konzentration

[1]) Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **5**, 171 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3602 (1933). — [2]) Annali Chim. Appl. **22**, 509 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3126 (1932).

der Salpetersäure nicht über 2% betragen. An der Anode wird etwas Wismut abgeschieden. Dieses läßt sich an die Kathode überführen, indem man nach einigen Stunden 2 *ccm* einer gesättigten Oxalsäurelösung zufügt (unter Umständen mehrmals). Vor dem Herausnehmen der Elektroden wird der Elektrolyt mit ½ *ccm* konz. Ammoniak überschichtet. Dann entfernt man das Becherglas rasch nach unten und ersetzt es nacheinander durch 3—4 neue Gefäße mit destilliertem Wasser. Nach dem Waschen mit Alkohol kann der Wismutniederschlag 2 bis 3 Minuten bei 100° getrocknet werden.

Die elektroanalytische Trennung von Nickel und Eisen, wie sie bei der Bestimmung des Nickels in Nickelstählen erforderlich ist, bereitet Schwierigkeiten. Um diese zu überwinden, sind von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht worden, das Nickel in Gegenwart des suspendierten Eisen(3)-hydroxyds elektrolytisch zu fällen. Dabei war der Eisengehalt des Nickelmetalls etwa proportional der vorhandenen Eisenmenge. Die Hauptmenge des Eisens fällt nach W. Moldenhauer[1]) gleichzeitig mit dem Nickel aus, wenn der Elektrolyt kräftig gerührt wird. Falls man das Eisen(3)-hydroxyd von der Kathode fernhält, indem man es sich absetzen läßt, bekommt man eisenfreie Niederschläge. Dieses Verfahren ist jedoch zeitraubend und nur anwendbar, wenn die Nickelmenge größer als die Eisenmenge ist. Deshalb zieht Moldenhauer die doppelte Fällung vor: Beim erstenmal wird der Elektrolyt stark bewegt und alles Nickel herauselektrolysiert. Dann spült man die Elektrode ab, taucht sie in verdünnte Schwefelsäure und löst den Niederschlag, indem man die Kathode als Anode schaltet. Das Eisen wird mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. Man macht darauf ammoniakalisch. Die zweite Fällung wird in der Hitze unter gutem Umrühren vorgenommen. Bis zum Verhältnis Nickel zu Eisen wie 1:9 enthält das Nickel nach der zweiten Fällung höchstens 0,1 *mg* Eisen. Bei noch geringeren Nickelgehalten (1:19 und 1:39) sind 0,2 *mg* Eisen nachweisbar. Dieses Verfahren beansprucht 1½—2½ Stunden. Wenn es auf eine sehr hohe Genauigkeit ankommt, führt eine dritte Fällung zu einem Eisengehalt von nur 0,06 *mg* Eisen im Nickelniederschlag. Die einzelnen Elektrolysen dauern in diesem Fall ¾, ½ und ½ Stunde. Enthält der Stahl außerdem noch Chrom, so wird die Nickelabscheidung verzögert. Ein Zusatz von Hydrazin wirkt in diesem Fall günstig, wenn kein Überschuß angewendet wird. Sonst wird das dreiwertige Eisen zu zweiwertigem reduziert und in unzulässiger Menge mitgefällt. Ist Kupfer in der Legierung, so muß es vorher durch Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung entfernt werden. Kobalt fällt zusammen mit dem Nickel aus und läßt sich nach dem Verfahren von K. Wagenmann[2]) abtrennen. Um das Kobalt unmittelbar zu bestimmen, hat Moldenhauer versucht, dieses Metall bei Gegenwart von suspendiertem Nickeldimethylglyoxim elektrolytisch abzuscheiden. In der Kälte und im ruhenden Elektrolyten ist die Fällung unvollständig, da sie offenbar durch Dimethylglyoxim verzögert wird. Das angegebene Verfahren liefert auch bei Stählen mit weniger als 1% Nickel befriedigende Werte.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 641 (1926). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 348 (1916).

Für die Trennung von Niob und Tantal waren bisher nur rein chemische Verfahren bekannt. Die elektrolytische Abscheidung beider Metalle schien nur aus den Schmelzen der komplexen Fluoride möglich zu sein. Nach den Versuchen von N. Isgarischew und A. F. Prede[1]) läßt sich Niob auch aus wäßrigen Lösungen fällen, die Kalilauge oder Citronen-, bezw. Oxalsäure enthalten. Um diese Versuche durchzuführen, haben die genannten Verfasser auf sehr umständlichem Wege (auf den hier nicht eingegangen werden kann) reine Niob- und Tantalpräparate hergestellt. Die Vollständigkeit der elektrolytischen Fällung wurde nachgeprüft mit Hilfe der Trennung von A. R. Powell und W. R. Schoeller[2]). Für die sauren und alkalischen Elektrolyte müssen die Gemische von Niob- und Tantaloxyd sorgfältig mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen werden. Aus den alkalischen Lösungen läßt sich das Niob bis auf einen geringen Rest von 0,095% niederschlagen, in oxalsaurer Lösung vollständig. Die Niederschläge sind sehr gut und haften fest, so daß dieses Verfahren für die Elektroanalyse brauchbar erscheint. Die Verfasser geben leider keine Belegzahlen für die quantitativen Bestimmungen an; sie haben sich damit begnügt, festzustellen, ob nach dem Stromdurchgang noch Niob in der Lösung nachzuweisen war oder nicht. So kann hier nur auf die Fällungsbedingungen in der Arbeit selbst hingewiesen werden.

Die von G. Illari[3]) durchgeführten Untersuchungen über die gleichzeitige Bestimmung von Quecksilber und Halogenen in organischen Substanzen fußen auf dem Verfahren von O. Gasparini[4]), der schwefelhaltige organische Verbindungen in Gegenwart von Salpetersäure durch den elektrischen Strom oxydierte, um darin den Schwefelgehalt bestimmen zu können. Nach den Versuchen von Illari[5]) läßt sich diese Methode auf halogenhaltige Substanzen übertragen. Man erreicht eine vollständige Oxydation, indem man Quecksilber(2)-nitrat zusetzt. Das Anodengas muß in Waschflaschen geleitet werden, die Kalilauge und ein Reduktionsmittel enthalten (für Chlorbestimmungen Natriumsulfit, für Brom- und Jodbestimmungen arsenige Säure). Brom und Jod können ohne weiteres nach der Zersetzung ermittelt werden, während man den Chlorgehalt erst bestimmen kann, nachdem das Quecksilber im Elektrolyten mit Schwefelwasserstoff gefällt worden ist. Diese Angaben decken sich im wesentlichen mit den Ergebnissen von K. Heller[6]) bis auf den einen Punkt, daß es Heller nicht gelungen ist, Chlor nach dieser Weise zu erfassen. Illari hält aber auch gegenüber neuerlicher Kritik von Seiten Hellers[7]) sein Verfahren und seine Apparatur für diesen Zweck für brauchbar. Er hat noch besonders[8]) das Verhalten von Quecksilberhalogeniden bei anodischer Oxydation geprüft und findet bei Quecksilber(2)-chlorid keine Veränderung des Salzes. Für die

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **39**, 283 (1933). — [2]) Analyst **56**, 485 (1925); vergl. diese Ztschrft. **75**, 204 (1928). — [3]) Annali Chim. Appl. **22**, 261 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 368 (1933). — [4]) Gazz. chim. ital. **37**, II, 426 (1907); vergl. diese Ztschrft. **44**, 255 (1905). — [5]) Annali Chim. Appl. **19**, 443 (1929); vergl. diese Ztschrft. **84**, 465 (1931). — [6]) Diese Ztschrft. **76**, 408 (1929). — [7]) Diese Ztschrft. **86**, 25 (1931). — [8]) Gazz. chim. ital. **62**, 1166 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2224 (1933).

gleichzeitige Bestimmung von Quecksilber und Halogen ändert er die Apparatur und das Verfahren etwas ab. Die organische Verbindung wird erst elektrolytisch oxydiert; aus der entstehenden Lösung wird das Quecksilber auf die Kathode gefällt. Die Anodengase streichen durch 25%ige Kalilauge, der auf je 40 *ccm* 0,5 *g* arsenige Säure zugesetzt sind. Nach dem Versuch werden Absorptionslösung und Elektrolyt vereinigt und Brom und Jod nach Volhard titriert. Für die Untersuchung chlorhaltiger Substanzen hält Illari neuerdings einen alkalischen Elektrolyten für zweckmäßiger. Zur Substanz fügt er 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,4), 10 *ccm* kaltgesättigte Natriumpyrophosphatlösung und 10 *ccm* Ammoniak (D 0,91) und elektrolysiert dann mit 1,5—2 A. Vor der Halogenbestimmung ist stark anzusäuern. Man kann dieses Verfahren auch benutzen, wenn noch Arsen oder Schwefel zu bestimmen ist. Bei Gegenwart von Arsen muß die Fällung des Quecksilbers mit 1,7 bis 1,8 V und 0,05 A durchgeführt werden. Die Lösung wird danach mit der Kalilauge aus der Waschflasche vereinigt — in diesem Fall darf der Waschflüssigkeit selbstverständlich keine arsenige Säure zugesetzt werden — und das Arsen als Magnesiumpyroarsenat bestimmt. Analog verfährt man, wenn man den Schwefelgehalt nebenher zu ermitteln hat.

4. Bestimmung kleiner Mengen. Für die Bestimmung kleiner Mengen Arsen hat G. Damany[1]) einen neuen Apparat angegeben, der auch bei Gegenwart von Antimon in der Analysenlösung brauchbar ist. Er besteht aus einer Flasche von 200—250 *ccm* Fassungsvermögen, die mit einem mehrfach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Im Stopfen sitzt ein Glasrohr zum Einleiten von Kohlendioxyd, ein unten offenes Rohr für die Anode aus Platinband, das mit Quecksilber gefüllte Stromzuführungsrohr für die Kathode und ein Gasableitungsrohr. Das Quecksilber steht durch eingeschmolzenes Platin mit dem Bleistreifen in Verbindung, der als Kathode spiralig außen um die Anodenglocke gewunden ist. Das Anodengas entweicht in die Luft. Das Kathodengas durchströmt nacheinander eine Kugel, ein Trockenrohr mit einer Baumwollschicht von 10 *ccm* Länge, einen elektrischen Ofen (Temperatur 500°), eine Capillare, die durch auftropfendes Wasser gekühlt wird, und ein Gefäß mit Silbernitratlösung. Die Stromstärke soll 1,2—1,4 A betragen. Unter gleichen Bedingungen — das Capillarrohr ist im Ofen von einem Drahtnetz umgeben, das 2 *mm* aus dem Ofen ragt; der Filtrierpapierstreifen für die Kühlung muß 6 *mm* Abstand vom Ende des Drahtnetzes haben — hängt die Ausdehnung des Arsenringes von der Arsenmenge ab (für Arsenmengen zwischen den Grenzen 0,005—0,030 *mg*). Ist Antimon zugegen, so wird es auch verflüchtigt, scheidet sich aber vor der Stelle, wo das Rohr gekühlt wird, in krystalliner Form ab. Infolgedessen läßt sich Arsen neben viel Antimon ermitteln. Der vorgeschlagene Apparat soll leichter zu handhaben sein als die früher angegebenen.

Die polarographische Methode von J. Heyrovský[2]) ist in der Zwischenzeit weiter ausgebaut und für analytische Zwecke angewendet

[1]) Chim. et Ind. **27**, Sonder-Nr. 3 bis. 167 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3089 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 248 (1928) und **91**, 206 (1933).

worden. Zunächst hat J. Heyrovský[1]) selbst nochmals eine zusammenfassende Darstellung über das Wesen und die Ergebnisse dieser Forschungsrichtung mit einem Literaturverzeichnis für die Jahre 1923—1931 und einer Tabelle der Abscheidungs-, bezw. Reduktionspotentiale gegeben. Diese Arbeit bringt gegenüber dem letzten Bericht in dieser Zeitschrift keine neuen Gesichtspunkte. Um die polarographische Methode für die Bestimmung noch kleinerer Stoffmengen brauchbar zu machen, haben D. Ilkovič und G. Semerano[2]) die Empfindlichkeit auf das Zehnfache erhöht, indem sie den Strom kompensieren, der für das jeweilige Aufladen der Quecksilbertropfkathode erforderlich ist. Die zugehörige Schaltung findet man in der angeführten Arbeit, ebenso eine Formel, mit deren Hilfe die nötigen Widerstände zu berechnen sind. Nach dieser Verbesserung können im allgemeinen 5.10^{-7} Grammäquivalente reduzierbarer Substanz im Liter, entsprechend 10^{-9} bis 10^{-8} *g*, in den benötigten 0,2 *ccm* der Lösung entdeckt werden.

Neuerdings sind verschiedene Erscheinungen gefunden worden, die zwar den bisher üblichen Nachweis einzelner Elemente oder reduzierbarer Stoffe stören, aber auch wieder zur Bestimmung neuer Stoffe dienen können, wenn man sie geschickt benutzt. Daß Platin die Überspannung für die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden stark beeinflussen würde, war nach unseren bisherigen Kenntnissen zu erwarten. Inwieweit diese Erscheinung eine Rolle für die Anwendbarkeit der polarographischen Methode spielt, ist genauer von I. Šlendyk[3]) untersucht worden. Während verdünnte Amalgame von Gold, Silber, Kupfer, Blei und Cadmium die Wasserstoffabscheidung nicht beeinflussen, ist die Wirkung selbst geringer Platinmengen im Quecksilber so stark, daß man mit Hilfe dieses Verhaltens geringe Mengen Platin nachweisen und bestimmen kann. Je geringer die Konzentration dieses Edelmetalls ist, um so stärker muß die Lösung angesäuert werden, in der Platin nachzuweisen ist. Da Palladium keine solche Wirkung zeigt, kann ein etwaiger Gehalt an Platin auf diese Weise bestimmt werden. Ebenso läßt sich die Angreifbarkeit chemischer Arbeitsgeräte aus Platin auf diese Weise untersuchen. Die Wasserstoffentwicklung setzt bei Gegenwart von Platin bei einem Potential von etwa 1,0 V ein. Infolgedessen könnte die Anwesenheit von solchen Metallen übersehen werden, deren Abscheidungspotentiale in dieser Gegend liegen (Zink, Nickel und Wolfram). Wenn man aber mit großer Quecksilberanode arbeitet und vor der Aufnahme der Kurve reichlich Wasserstoff durchleitet. werden selbst Spuren von Platin vor der Elektrolyse ausgefällt; man kann dann in gewöhnlicher Weise elektrolysieren.

Die Abscheidungspotentiale der einzelnen Metalle können nicht als unbedingt festliegend angesehen werden, wenn sie auch voneinander unabhängig sind. So haben G. Devoto und A. Ratti[4]) nach-

[1]) Mikrochemie **12**, 25 (1932); vergl. auch diese Ztschrft. **92**, 324, 330 (1933). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 176 (1932); vergl. auch diese Ztschrft. **92**, 335 (1933). — [3]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 335 (1932). — [4]) Gazz. chim. ital. **62**, 887 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1094 (1933).

gewiesen, daß Pyridin die Zersetzungsspannung bei Zinkverbindungen, Nickelsulfat, Nickelchlorid und Kobaltsulfat erniedrigt, die Potentiale also positiver macht. Acetophenon verhindert die Abscheidung des Cadmiums aus der Lösung des Sulfats, hat aber bei Blei und Thallium geringeren Einfluß. Nach Hisashi Mandai[1]) verschieben Eialbumin, Edestin, Casein und Pepton mit zunehmender Konzentration die Abscheidungspotentiale der Metalle mehr und mehr nach der positiven Seite. Dieser Befund hat sich bezüglich des Kobalts auch bestätigt bei den Untersuchungen von R. Brdička, auf die weiter unten eingegangen werden soll.

In der Berichtszeit sind die folgenden Anwendungen der polarographischen Methode bekannt geworden. Hisashi Mandai[2]) hat sich mit der Bestimmung kleinster Kupfermengen in der Leber befaßt. Das Kupfer wurde nach dem Zerstören der organischen Bestandteile (mit konz. Salpetersäure bei 200—400° und anschließendem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure) in schwach saurer Lösung ermittelt. Es handelte sich um Kupfergehalte von 0,003—0,047‰ in den Geweben oder 0,00001 bis 0,00008‰ im Leitungswasser. S. Zeltzer[3]) hat den Nachweis von Gallium, Titan, Vanadin, Niob und Tantal zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Das Gallium ist leicht zu übersehen, da das Wasserstoffpotential in der Nähe seines Abscheidungspotentials liegt. Deshalb darf man keine sauren Lösungen benutzen. Auch die Alkaligallatlösungen sind ungeeignet. Nur ammoniakalische Lösungen liefern gute „Wellen". Die geringste nachweisbare Konzentration beträgt $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ Grammäquivalente im Liter. Dabei stören Zink und Indium nicht, wenn sie in nicht zu großer Menge vorhanden sind. Neben Aluminium ist Gallium stets nachzuweisen. Das Titan läßt sich in saurer Lösung zur dreiwertigen Stufe reduzieren und so genau bestimmen. Chrom, Eisen und Aluminium stören bei diesem Verfahren nicht. Vanadin wird stufenweise reduziert. Als niedrigste Wertigkeitsstufe scheint zweiwertiges Vanadin aufzutreten. Neben Titan läßt es sich nur in alkalisch gemachten Lösungen feststellen, in denen Titan nicht reduziert wird. Niob ist aus alkalischen Elektrolyten nicht abscheidbar, was im Widerspruch zu den oben angeführten Ergebnissen von Isgarischew und Prede[4]) steht. In sauren Lösungen kann es reduziert werden, am leichtesten, wenn man Salpetersäure zufügt, weniger gut bei Zusatz von Schwefelsäure, am schlechtesten bei Salzsäure. Die Reduktion soll beim dreiwertigen Niob stehenbleiben. Tantal ist unter diesen Bedingungen nicht reduzierbar. Man kann also die Summe von Niob und Tantal gravimetrisch als Oxyde, Niob unmittelbar polarographisch und das Tantal aus der Differenz bestimmen. Vanadin, Titan und Niob neben Tantal sollen sich durch ähnliche Differenzmethoden nebeneinander ermitteln lassen (mit Ausnahme von Tantal). Die bisher noch unlösbar erscheinende Aufgabe, Calcium und Magnesium polaro-

[1]) Acta Scholae med. Univ. imp. Kyoto **14**, 163 (1931); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 749 (1933). — [2]) Acta Scholae med. Univ. imp. Kyoto **14**, 167 (1931); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 976 (1933). — [3]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 319 (1932); vergl. auch diese Ztschrft. **92**, 345 (1933). — [4]) S. 202.

graphisch zu bestimmen, hat G. Kimura[1]) erneut in Angriff genommen. Bei beiden Metallen stört die Wasserstoffabscheidung. D. Ilkovič[2]) hat zuerst beobachtet, daß bei Gegenwart von Bariumhydroxyd eine für Calcium kennzeichnende Potential„welle" auftritt. Die Höhe dieser Welle nimmt nach Kimura entsprechend dem Anwachsen des Calciumgehaltes zu, so lange die Konzentrationen klein sind. Bei größeren Mengen macht sich wieder die Wasserstoffabscheidung störend bemerkbar. Wenn man zur alkalischen Calciumlösung das Salz einer quaternären Ammoniumbase zufügt, so geht die Proportionalität durch bis zu höheren Ca-Gehalten, gleichgültig, ob man unter Luft oder unter Wasserstoff elektrolysiert. Die zugefügten Basen haben in verdünnter Lösung eine sehr hohe Zersetzungsspannung (2,8 V). So kann sich die Calciumwelle, die bei 2,2 V beginnt, gut ausbilden. Es dürfen jedoch keine flüchtigen Amine zugegen sein, sonst fallen deren Abscheidungspotentiale mit dem des Calciums zusammen. Leider zeigt sich vor der Calciumwelle stets ein ausgeprägtes Maximum der Kurve[3]), das bisher auf keine Weise unterdrückt werden konnte. Dadurch leidet die Genauigkeit der Bestimmung. Es sind nur 10^{-5} Grammäquivalente Calcium im Liter faßbar. Am besten arbeitet man unter Wasserstoff und mit sehr engen Capillaren. Andere Metalle, die in mehr als 15fachem Überschuß gegenüber dem Calcium vorhanden sind, stören, insbesondere Alkalien und alkalische Erden, darunter am stärksten das Lithium. Bei Gegenwart dieses letzten Metalls ist nur die Summe Lithium + Calcium nach diesem Verfahren zu ermitteln. Lithium allein gibt das erwähnte Maximum der Strom-Spannungskurve nicht, wohl aber das Gemisch mit Calcium. Bei nicht zu ungünstigen Konzentrationsverhältnissen lassen sich Calcium, Strontium und Barium auf diese Weise nebeneinander bestimmen. Um Calcium neben Magnesium zu ermitteln, tropft man die zu untersuchende Lösung in eine Lösung einer freien quaternären Ammoniumbase ein. Das Magnesium fällt dann aus und stört nicht mehr. Für Magnesium hat sich auf allen Wegen, die der Verfasser versucht hat, kein brauchbares Bestimmungsverfahren gefunden.

Über die Feststellung von Nitraten und Nitriten hat M. Tokuoka[4]) gearbeitet. Das Reduktionspotential dieser Anionen wird beeinflußt durch die Gegenwart zwei- und höherwertiger Metall-Ionen (Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Lanthan und Thorium). Am günstigsten wirkt ein Zusatz von Magnesium- oder Lanthanchlorid, wenn dessen Menge 10mal so groß ist wie die zu bestimmende Nitrat- oder Nitritmenge. Der Stromverbrauch bei der Reduktion des Nitrats ist sehr hoch (8×96500 Cb/Äquivalent); deshalb werden die Wellen 6—10fach größer als bei den Metallabscheidungen und die Bestimmungen sehr genau. Um Nitrite zu ermitteln, muß man in Wasserstoffatmosphäre und n-Lanthanchloridlösung arbeiten. Wenn beide Ionenarten zu bestimmen sind, wird in neutraler oder alkalischer Lösung die Summe festgestellt, in stark an-

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 492 (1932); vergl. auch diese Ztschrft. **92**, 342 (1933). — [2]) Dissertation, Karls-Universität Prag 1932. — [3]) Vergl. darüber den vorigen Bericht diese Ztschrft. **91**, 208 (1933). — [4]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 444 (1932).

gesäuerter Lösung der Gehalt an Nitrit, wobei das entstehende Stickoxyd gemessen wird (s. Reaktionsgleichung). Man kann die Nitratkonzentration noch nachprüfen, indem man anschließend gründlich Wasserstoff durchleitet, alkalisch macht und dann reduziert. Beim Ansäuern wird gemäß der Gleichung

$$3\,NaNO_2 + 3\,HCl = 3\,NaCl + 2\,NO + HNO_3 + H_2O$$

eine Salpetersäuremenge gebildet, die einem Drittel des Nitritgehaltes entspricht und von dem nachher in der alkalischen Lösung gefundenen Nitratwert abgezogen werden muß, wenn man die ursprüngliche Nitratkonzentration erhalten will. Wegen dieser Umwandlung kann man kleine Mengen Nitrat neben viel Nitrit nach diesem Verfahren schlecht nachweisen, dagegen gut wenig Nitrit neben viel Nitrat.

Die polarographische Methode läßt sich auch, wie schon früher hervorgehoben, zur Bestimmung organischer Bestandteile benutzen. J. Heyrovský und I. Smolér[1]) haben die bemerkenswerte Entdeckung gemacht, daß von den verschiedenen Zuckerarten nur die Ketosen reduziert werden können, obwohl sonst Aldehyde leichter reduzierbar sind. Man ist also in der Lage, Fructose und Sorbose polarographisch zu bestimmen, während Glucose, Galactose, Mannose, Rhamnose, l-Arabinose, Lyxose als Aldosen und die Disaccharide Saccharose, Maltose, Lactose keine Wellen ergeben. So können die zuletzt genannten Zuckerarten auf ihre Reinheit geprüft werden. Man wendet am besten neutrale oder alkalische Lösungen an und achtet darauf, daß Natrium, Kalium und Barium nicht zugegen sind. Lithium, Calcium oder Strontium (besonders die zweiwertigen Kationen) verbessern die Brauchbarkeit der Polarogramme. Die Lage der Reduktionspotentiale hängt sehr stark von der Konzentration ab. In Rohrzucker ist ein Gehalt an Invertzucker von 0,02% erfaßbar, so daß dieses Verfahren empfindlicher und genauer ist als dasjenige, das auf der Fehlingschen Reaktion fußt. Auf diese Weise kann man auch Honiguntersuchungen durchführen.

Eine neue Reaktion für Proteine hat R. Brdička[2]) gefunden. Bei Gegenwart von Kobaltsalzen geben diese Verbindungen zwei eigenartige Wellen, deren Lage und Höhe von den notwendigen Bestandteilen der Lösungen abhängen (Kobaltsalz, Ammoniak, Ammoniumchlorid und Protein). Die Zusammenhänge sind recht unübersichtlich, so daß die analytische Auswertung nicht so einfach ist wie sonst bei den polarographischen Bestimmungen. Eine ganze Reihe von Proteinen zeigt dieses Verhalten, diejenigen jedoch, die kein Cystin enthalten, zeigen es nicht. Lösungen, in denen sich Albumosen oder Peptone befinden, lassen sich noch reduzieren, die einfachsten Abbauprodukte der Eiweißstoffe, die gewöhnlichen Aminosäuren hingegen nicht mehr. Eine merkwürdige Stellung nehmen die Thiosäuren ein. Nach der zuletzt angeführten Arbeit sollen diese die zweite Welle verursachen und die Entwicklung des Wasserstoffs begünstigen, die in ihrer Gegenwart bei positiveren Poten-

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 521 (1932). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **5**, 112 und 148 (1933).

tialen erfolgt. Das letztere Verhalten dient insbesondere zur quantitativen Bestimmung der Thiosäuren neben Proteinen. Wegen der Einzelheiten muß auf die angeführten Abhandlungen selbst verwiesen werden.

Im letzten Bericht ist noch auf eine neue Anwendung der Elektrolyse zur Vorbereitung spektrographischer Verfahren aufmerksam gemacht worden. Inzwischen hat A. Schleicher[1]) noch weitere Einzelheiten veröffentlicht, auf die an dieser Stelle eingegangen werden soll, soweit sie die elektrolytische Trennung betreffen. Den spektrographischen Teil findet man im entsprechenden Bericht. Wie früher auseinandergesetzt, dient die Elektrolyse bei diesem Verfahren zum Sammeln und Trennen der einzelnen Elementgruppen. Sie wird in folgender Weise durchgeführt: Die Lösung der Sulfate, Nitrate oder Chloride, die von jedem Metall nicht mehr als 1 *mg* enthalten soll, wird mit 5 *ccm* konz. Salzsäure versetzt, auf 50—100 *ccm* verdünnt, auf 80—90° erwärmt und elektrolysiert, nachdem man noch 0,2—0,3 *g* Hydrazinhydrochlorid und gegebenenfalls 0,1 *g* Ammonnitrat zugefügt hat. Während der Fällung wird die Lösung gut durchgerührt. Als Kathode benutzt man ein Kupferdrahtnetz von 36 × 28 × 0,25 *mm* Größe (Oberfläche rund 33 *qcm*), das auf einen Platinrahmen gezogen ist. Um auf Kupfer prüfen zu können, muß allerdings eine besondere Probe auf ein Platinnetz gefällt werden. Bei der Elektrolyse aus der salzsauren Lösung wird die Stromdichte auf 0,15—0,03 A/*qcm* eingestellt, das Kathodenpotential auf 0,3—0,9 V gegen die 0,1 n-Kalomelelektrode. In 40 Minuten ist die Fällung von Quecksilber, Silber, Blei, Wismut, Kupfer, Arsen, Antimon und Zinn beendet. Durch den Zusatz von Ammoniumnitrat wird Cadmium vollständig in Lösung gehalten. Man taucht die Elektroden unter Strom in destilliertes Wasser und legt das Kupfernetz schließlich auf Filtrierpapier in einen mit Chlorcalcium beschickten Exsiccator. Von den aufgeführten Elementen ist Arsen das einzige, das nur schwierig restlos zu erfassen ist, weil es schlecht an der Kathode haftet und außerdem als Arsenwasserstoff verloren gehen kann. Es läßt sich nach den Versuchen des Verfassers in Mengen bis zu 100 γ restlos erfassen, wenn ein genügend großer Überschuß von Kupfer (etwa 3 *mg*) mitgefällt wird. Mit Ausnahme des Silbers, dessen letzte Reste erst in ammoniakalischer Lösung abgeschieden werden, kann von den Metallen dieser ersten Gruppe keines mehr in der Restlösung spektrographisch nachgewiesen werden. Um den Elektrolyten weiter zu untersuchen, setzt man 12 *ccm* konz. Ammoniak zu, taucht ein neues Kathodennetz ein und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Stromdichte von 6 A/*qdm*, einer Spannung von 5—6 V 40 Minuten lang. Auf der Kathode finden sich Nickel, Kobalt, Cadmium, Zink und Molybdän, auf der Anode wird das Mangan als Dioxyd niedergeschlagen. Chrom, Eisen und Aluminium bleiben als Hydroxyde suspendiert, während die Lösung selbst noch die Erdalkalien, Magnesium und die Alkalien enthält. Im Niederschlag der zweiten Gruppe sind stets etwas Chrom und Eisen, falls in der Analysensubstanz vorhanden, durch

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **39**, 2 (1933).

einige Linien nachweisbar. Calcium und Magnesium und vielleicht auch Silicium gelangen aus dem Staub des Zimmers auf die Elektrode. Phosphate stören, wie früher schon erwähnt, nicht; Phosphor ist jedoch in diesem Fall nicht sicher nachzuweisen. Mangan und Platin treten nur in Spuren an der Kathode auf. Platin wird an der Anode erst aufgelöst, wenn kein Mangan mehr fällt, da der Hydrazinzusatz genügend groß ist, um dies vorher zu verhindern. So ist die Trennung auf elektrolytischem Weg ebenso scharf wie die auf rein chemischem. H. Hölemann.

Edelmetalle. Zum Nachweis von Palladium neben anderen Platinmetallen schlagen F. Feigl und P. Krumholz[1]) vor, die katalytische Wirkung des Palladiums auf die Reduktionskraft des Kohlenoxyds gegenüber Phosphormolybdat zu benutzen. Versetzt man 1 *ccm* der zu untersuchenden schwach (0,1—0,5 n) sauren Lösung mit 5 Tropfen einer 5%igen Phosphormolybdänsäurelösung, erhitzt zum Sieden und leitet einen raschen Strom von Kohlenoxyd (Herstellung durch Eintropfen von Ameisensäure in warme konzentrierte Schwefelsäure) ein, so entsteht, je nach der Menge des Palladiums, sogleich oder nach einigen Minuten eine Blau- bis Grünfärbung. Die Lösung wird bei 1:1000000 nach ½ Minute blau, bei 1:10000000 nach 1, bei 1:20000000 nach 2, bei 1:40000000 nach 5 Minuten grün.

Platinchlorid- und Rhodiumchloridlösungen zeigten ebenfalls schwache katalytische Wirkungen, die Verfasser vermuten aber, daß sie minimale Verunreinigungen von Palladium enthielten.

Iridium-, Osmium- und Rutheniumsalze geben die Reaktion nicht. Da ihre Lösungen aber durch die Eigenfarbe die Blaufärbung schwer erkennbar machen, empfehlen die Verfasser, mit Amylalkohol auszuschütteln. Das Molybdänblau geht in die Amylalkoholphase über. Gold-, Quecksilber- und Ferrisalze beeinträchtigen die Empfindlichkeit. Mehr als 0,025% $Fe^{\cdots}$ oder 0,05% Hg dürfen nicht zugegen sein. Andere Metalle stören nicht, wenn ihre Menge 0,25—1% nicht übersteigt. Reduktionsmittel (auch arsenige Säure) und Oxydationsmittel dürfen nicht zugegen sein.

Da Wasserstoff die Reaktion nicht hervorruft, halten es die Verfasser für möglich, auf die Reaktion einen Nachweis von Kohlenoxyd neben Wasserstoff zu gründen. W. Fresenius.

Einen colorimetrischen Nachweis von Edelmetallen führen W. E. John und E. Beyers[2]) an. Zur Prüfung werden die in Königswasser in Lösung gebrachten Edelmetalle mit Zinnchlorür versetzt, wobei die für die einzelnen Metalle charakteristischen Färbungen entstehen: Gold bildet den Cassiusschen Goldpurpur, Platin eine orangegelbe, Palladium eine rotbraune und Iridium eine gelbbraune Färbung. Die Anwesenheit von Eisen stört nur, wenn erhebliche Mengen zugegen sind. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Gold und Platinmetallen

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1917 (1930). — [2]) Journ. chem. metallurg. mining Soc. South Africa **33**, 26 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3584 (1932).

verdecken sich die Färbungen. Die Verfasser schlagen deshalb vor, die mit Zinnchlorür versetzte Lösung mit $^1/_3$ des Volumens Äther auszuschütteln. Dann sammelt sich der Goldpurpur als Schaum an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten und die entsprechende Färbung der Platinmetalle tritt in der Ätherlösung deutlich hervor.

Beiträge zur Analyse von Platinmetallen liefert E. O. Swjaginzew[1]) im Anschluß an frühere Arbeiten. Für die analytische Trennung des Kupfers vom Rhodium werden die Legierungen mit Säuren, bezw. Königswasser gelöst. Die darin unlöslichen Legierungen werden mit Zink zusammengeschmolzen und hierauf mit Königswasser aufgeschlossen. In Legierungen, die mehr als 50% Rhodium enthalten, erfolgt die Abscheidung des letzteren mittels Ammoniumnitrits. Das ausgefällte Doppelnitrit wird auf Rhodium verarbeitet; im Filtrat wird das Kupfer in gewohnter Weise ermittelt. Liegen Legierungen mit niedrigem Rhodiumgehalt vor, dann wird die Lösung durch Einleiten von schwefliger Säure reduziert, das Kupfer als Rhodanid gefällt und im Filtrat davon die Abscheidung des Rhodiums in Form des Ammonium-Rhodium-Nitrits vorgenommen. D. Brzeziner.

Kobalt und Nickel. Eine neue Farbreaktion auf Kobalt empfiehlt A. Chiarottino[2]). Er verwendet als Reagens auf Kobalt eine Lösung, bestehend aus 0.5 *g* Benzidin und 0,25 *g* Dimethylglyoxim in 100 *ccm* 95%igem Äthylalkohol. Die zu prüfende Lösung, die im Verlauf des qualitativen Analysenganges vorliegt, muß vorerst gegebenenfalls vom Nickel befreit werden. Zu diesem Behuf wird mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung versetzt und vom entstehenden Nickelniederschlag abfiltriert. Zum möglichst neutral reagierenden Filtrat werden einige Tropfen des obigen Reagenses hinzugefügt. In Gegenwart von Kobalt erscheint eine lebhafte orangerote Verfärbung. Diese Reaktion tritt noch bei Anwesenheit von 0,01 *mg* Kobalt ein. Beim Lösen der zur Herstellung des Reagenses nötigen Agenzien soll Erwärmung vermieden werden. Die Aufbewahrung erfolgt in dunklen Flaschen.

Über eine empfindliche Methode zum Nachweis von Kobalt, das allein oder in Gegenwart von Nickel- oder anderen Salzen in neutraler Lösung vorliegt, berichtet S. J. Jindal[3]). Wird eine verdünnte Kobaltlösung mit einer Natriumsilicatlösung zusammengebracht, so bildet sich ein blauer Niederschlag, der im Überschuß des Reagenses mit blauer Farbe gelöst wird. Durch Zufügen von Mineralsäuren wird die Blaufärbung zum Verschwinden gebracht, erscheint aber wieder nach Alkalischmachen durch Ammoniak. Durch Chlor- oder Bromwasser geht die Blaufärbung in ein Grünlichgelb über, das bei längerem Stehen, rascher beim Erhitzen, einer Schwärzung Platz macht. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird zwar auch die grünlichgelbe Färbung bewirkt, eine Schwärzung tritt aber nicht ein.

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **5**, 217 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 977 (1933). — [2]) Industria chimica **8**, 32 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2145 (1933). — [3]) Chem. News **130**, 34 (1925); durch Chem. Zentrbl. **96**, I, 1640 (1925).

Lösungen von Nickelsalzen geben mit Natriumsilicat einen hellgrünen Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels nicht löst und Oxydationsmitteln gegenüber beständig bleibt. Die Anwesenheit von Ammonium-, Calcium- und Bariumsalzen hat keinerlei Einfluß auf das Gelingen dieser Reaktion, die noch 0,000039 *g* Kobalt in 5 *ccm* Lösung nachzuweisen ermöglicht. Es kann als wahrscheinlich angenommen werden, daß bei der Reaktion zuerst ein unlösliches Kobaltsilicat ausfällt, das sich im überschüssigen Wasserglas zu einem blauen Doppelsilicat ($Na_4Co[SiO_3]_3$) auflöst. Oxydationsmittel, wie Brom, bewirken die Bildung einer unbeständigen Verbindung ($Na_3Co[SiO_3]_3$) unter Abspaltung von Kobaltohydroxyd.

Ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Nickels in Kobaltsalzen des Handels mit Hilfe von Formaldoxim beschreibt Georges Denigès[1]). Das Reagens, das gleichfalls zum Nachweis der Metalle der Eisengruppe empfohlen wird, stellt der Verfasser her durch Lösen von 7 *g* Hydroxylaminchlorid und 3 *g* Trioxymethylen in 15 *ccm* Wasser und langsames Erhitzen bis zum Sieden. Das Verfahren beruht auf dem colorimetrischen Vergleich einer durch Zusatz von bekannten Nickelmengen bis auf den gleichen Farbton gebrachten Vergleichslösung mit der zu untersuchenden. 20 *ccm* einer Lösung, die 0,05 *g* Kobalt (0,132 *g* wasserfreies $CoSO_4$) im *l* enthält, und die gleiche Menge der fraglichen Lösung werden mit je 2 Tropfen Formaldoximreagens und 4 Tropfen Natronlauge versetzt. Die rein gelbe Färbung der Kobaltsulfatlösung wird durch Zufügen gemessener Mengen einer bekannten Nickellösung auf den gleichen Farbton der braunen, Nickel enthaltenden Kobaltlösung gebracht. Auf diese Weise lassen sich noch Gehalte von etwa 1‰ Nickel neben Kobalt bestimmen.

D. Brzeziner.

Fluor. Die Bestimmung des Fluors als Triphenylzinnfluorid $(C_6H_5)_3SnF$ wird von N. Allen und N. H. Furman[2]) beschrieben.

E. Krause und R. Becker[3]) teilten die Beobachtung mit, daß Triphenylzinnfluorid in Wasser, Alkohol und Äther so wenig löslich ist, daß Fluorid mit Triphenylzinnchlorid quantitativ gefällt werden kann. Sie stellen das Triphenylzinnfluorid dar durch Behandlung einer heißen, wäßrig-alkoholischen Lösung von Kaliumfluorid mit einer siedend heißen, verdünnten, alkoholischen Lösung von Triphenylzinnchlorid. In Anbetracht der geringen Löslichkeit des Triphenylzinnfluorids und seines kleinen Umrechnungsfaktors auf Fluor (f = 0,05153) haben Allen und Furman die Verbindung auf ihre Verwendbarkeit zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Fluors eingehend studiert. Da das Fällungsreagens im Handel nicht bezogen werden kann, ist man genötigt, es selbst herzustellen. Man bereitet zunächst Tetraphenylzinn nach der

[1]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **70**, 106 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2146 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 4625 (1932). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 183 (1920).

von P. Pfeiffer und K. Schnurmann[1]) vorgeschlagenen Grignardschen Synthese. E. Krause[2]) stellte Triphenylzinnchlorid dar, indem er durch Behandlung von Tetraphenylzinn mit Brom, beide in Pyridin gelöst, unter Kühlung mit festem Kohlendioxyd, zunächst das Bromid gewann. Dieses wurde in ätherischer Lösung in Hydroxyd und letzteres durch Schütteln mit 12 n-Salzsäure in Chlorid übergeführt. Weniger schwierig ist die von Allen und Furman etwas abgeänderte Methode von R. F. Chambers und Ph. C. Scherer[3]). Hiernach wird zunächst Tetraphenylzinn, in Chloroform gelöst, mit Jod am Rückflußkühler erhitzt; Chloroform und Jodbenzol werden abdestilliert; das zurückbleibende Triphenylzinnjodid wird in ätherischer Lösung durch Schütteln mit einer kalten, 30%igen Lösung von Natriumhydroxyd in das Triphenylzinnhydroxyd übergeführt. Da dieses in Äther nur wenig löslich ist, kann es sich hier als teigartige Masse abscheiden. Die Ätherlösung und etwa abgeschiedenes Hydroxyd werden durch Schütteln mit kaltem Wasser in einem Scheidetrichter vollständig ausgewaschen. Mit Salzsäure stellt man das Chlorid dar; die Ätherlösung des Chlorids wird ebenfalls mit Wasser vollständig ausgewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Chlorid vom Äther durch Abdampfen befreit, aus Äther umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet.

20 *g* des reinen Chlorids werden mit 1 *l* 95%igem Äthylalkohol tüchtig geschüttelt; die Lösung wird gegebenenfalls filtriert. Man erhält so eine bei Zimmertemperatur annähernd gesättigte Lösung; mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Reagenses zu. Zur Fällung des Fluors verwendet man einen ungefähr 100%igen Überschuß des Fällungsmittels. Wegen der Unlöslichkeit des letzteren in Wasser darf der Wassergehalt des Fällungsmediums nicht zu hoch sein. Da aber das Triphenylzinnfluorid in Alkohol etwas löslich ist, darf auch die Alkoholkonzentration nicht zu groß sein. Das günstigste Fällungsmedium besteht aus Alkohol von 60—70 Volumprozent. Zum Auswaschen nimmt man 95%igen Alkohol, den man mit Triphenylzinnfluorid gesättigt hat. Das Fluorid ist in Äther ganz unlöslich; mitausgefallenes Triphenylzinnchlorid läßt sich jedoch nicht mit Äther oder der alkoholischen Waschlösung herauswaschen. Das Fluorid kann bei 110° ohne Zersetzung getrocknet werden. Wenn der Niederschlag mit Chlorid verunreinigt ist, kann man beim Erhitzen auf 110° einen knoblauchartigen Geruch wahrnehmen; bei fortgesetztem Erhitzen ist jedoch ein Gewichtsverlust nicht mehr bemerkbar.

Fällungsvorschrift: Zu der wäßrigen Fluoridlösung wird so viel 95%iger Äthylalkohol zugesetzt, daß der Alkoholgehalt der bei der Fällung vorhandenen Flüssigkeit 60—70% beträgt. Die Triphenylzinnchloridlösung wird mit dem gleichen Volumen 95%igem Alkohol verdünnt; man läßt hierauf diese Lösung siedend heiß langsam, aber unter schnellem Umrühren in die heiße Fluoridlösung laufen: das Ganze wird wieder zum Kochen erhitzt. Alsdann wird weiter gerührt, bis sich die

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 319 (1904). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **51**, 913 (1918). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 1054 (1926).

Lösung etwas abgekühlt hat. Zur vollständigen Ausfällung des Fluorids muß man über Nacht stehen lassen. Bei kleinen Fluoridmengen wird dann ungefähr 1 Stunde mit Eis gekühlt. Dieses ist bei erheblichen Fluoridgehalten und nicht zu großem Gesamtvolumen nicht nötig, da die Löslichkeit des Fluorids in dem wäßrig-alkoholischen, einen großen Überschuß des Fällungsmittels enthaltenden Medium sehr gering ist. Der krystallinische, leicht filtrier- und auswaschbare Niederschlag wird in einen Jenaer Tiegel filtriert, mit etwa 50 *ccm* Waschflüssigkeit von Zimmertemperatur ausgewaschen, ½ Stunde bei 110° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen; er ist nicht hygroskopisch. Das Verfahren kann zur Bestimmung von Fluormengen bis herab zu 0,05 *mg* mit Erfolg angewendet werden. Zur Bestimmung von verhältnismäßig großen Fluormengen ist die Methode nicht so gut geeignet, hauptsächlich wegen des erforderlichen großen Volumens Reagenslösung und der entstehenden erheblichen Niederschlagsmengen. Die Verfasser haben nicht wesentlich mehr als 1 *g* Triphenylzinnfluorid, entsprechend 0,04 *g* Fluor, zur Wägung gebracht.

Da bei den Versuchen mit den ganz kleinen Fluormengen (0,05 *mg*) das Volumen 15 *ccm* betrug, ist das Minimum der genau bestimmbaren Fluorkonzentrationen 1:300000.

Die Lösung des zu fällenden Fluorids soll den p_H-Wert 7—9 haben. Wenn die Lösung sauer ist, kann beim Erhitzen derselben zum Sieden nach Ansicht der Verfasser etwas Fluor entweichen. Ist die Lösung jedoch zu alkalisch, fällt Triphenylzinnhydroxyd zusammen mit dem Fluorid aus. Das Hydroxyd ist in der Waschlösung zwar leicht löslich, fällt jedoch viel Hydroxyd mit dem Fluorid aus, so kann es durch Auswaschen nur schwer vollständig entfernt werden. Eine große Anzahl anorganischer Salze ist in 60—70%igem Alkohol nur wenig löslich; wenn dieselben in erheblichen Konzentrationen vorhanden sind, scheiden sie sich beim Abkühlen der Lösung aus. Manche Salze, z. B. Kaliumnitrat und Natriumnitrat, selbst große Mengen, lassen sich mit Wasser entfernen; man wäscht den Niederschlag zunächst in der üblichen Weise mit der alkoholischen Waschflüssigkeit und hierauf mit kaltem Wasser. Große Mengen fremder Salze verursachen anscheinend teilweise Mitfällung des Reagenses, da bei ihrer Anwesenheit die Resultate etwas zu hoch ausfallen. Mäßige Mengen von Nitraten, Chloriden, Bromiden, Jodiden und Sulfaten stören jedoch nicht. Carbonate werden in der Hitze mit verdünnter Säure bis zur neutralen Reaktion gegen Phenolphthalein versetzt. Kieselsäure und Phosphorsäure werden vorher mittels ammoniakalischer Zinkoxydlösung [nach J. J. Berzelius[1]) oder nach W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell[2])] entfernt. — Bei der Analyse von Flußspat fielen die Resultate in der Regel zu hoch aus (durchschnittlich um 1—2%).

Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Fluors haben H. H. Willard und O. B. Winter[3]) ausgearbeitet. Über

[1]) Schweiggers Journ. **16**, 426 (1816). — [2]) Applied Inorganic Analysis S. 800 u. 807 (1929). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 7 (1933).

die Verwendung von Salzen des Thoriums und des Zirkoniums zur Bestimmung des Fluors ist schon wiederholt an dieser Stelle berichtet worden. E. Deladrier[1]) und F. Pisani[2]) fällen das Fluor als Thoriumfluorid und verglühen letzteres zu Thoriumdioxyd. F. A. Gooch und M. Kobayashi[3]) benutzen dieselbe Methode und beschreiben auch eine maßanalytische Bestimmung des Fluors mit Thorium. J. H. de Boer[4]), F. Pavelka[5]). F. Feigl[6]) und I. P. Alimarin[7]) bestimmen das Fluor colorimetrisch mit Zirkonium-Alizarinmischung, deren Farbe durch Fluor heller wird. Willard und Winter haben mit der Zirkonium-Alizarinmethode keine zufriedenstellenden Resultate erzielt; der Fluorgehalt war dem Verblassen der Farbe nicht proportional. Wie die Verfasser festgestellt haben, kann man aber Zirkonium-Alizarinmischung als Endanzeiger bei der titrimetrischen Bestimmung des Fluors mit Thoriumnitrat verwenden. Wird eine sehr verdünnte Fluoridlösung zu einer kleinen Menge Zirkonium-Alizarinmischung zugesetzt, so verblaßt die Farbe sehr langsam, bis die Bildung eines Zirkoniumfluoridkomplexes fast beendet ist; bei weiterem Zusatz von Fluorid tritt plötzliche Entfärbung ein. — Thoriumfluorid ist in Alkohol von etwa 50 Volumprozent ganz unlöslich.

Bestimmung des Fluors in löslichen Fluoriden, wenn keine störenden Elemente vorhanden sind. Reagenzien: 1. Zirkonium-Alizarinmischung. Über die Herstellung derselben aus Zirkoniumnitrat und Alizarinrot siehe Alimarin[7]). 2. Thoriumnitratlösung, die gegen eine Fluoridlösung von bekanntem Gehalt gestellt wird. 3. Fluoridlösung von bekanntem Gehalt, entweder 0,02 n-Lithiumfluoridlösung oder eine Natriumfluoridlösung der gewünschten Konzentration aus einem besonders gereinigten Präparat. 4. Salzsäure, annähernd 1:50. — Eine gewogene Menge des zu untersuchenden Fluorids wird in Wasser gelöst und die Lösung zu einem gegebenen Volumen aufgefüllt. Einen Teil dieser Lösung bringt man in ein kleines schlankes Becherglas, verdünnt mit Wasser auf etwa 20 *ccm* und versetzt mit 3 Tropfen Zirkonium-Alizarinmischung[8]). Wenn nötig, setzt man verdünnte Salzsäure zu, und zwar gerade genug, um die Farbe zu zerstören. Nach Zufügen des gleichen Volumens neutralen Äthylalkohols wird mit der eingestellten Thoriumlösung bis zum bleibenden Wiedererscheinen der schwachen Farbe titriert. In der Nähe des Endpunktes verläuft die Reaktion langsam. Für sehr genaue Resultate ist es notwendig, bei der Titerstellung dieselbe Menge Indikator zuzusetzen und annähernd die-

---

[1]) Chem. Weekbl. **1**, 324 (1903). — [2]) Compt. rend. **162**, 791 (1916); vergl. diese Ztschrft. **61**, 473 (1922) und **69**, 465 (1926). — [3]) Americ. Journ. Science [4] **45**, 370 (1918); Chem. News **117**, 255 (1917); vergl. diese Ztschrft. **61**, 473 (1922). — [4]) Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 253 (1926). — [5]) Mikrochemie **6**, 149 (1928); siehe auch diese Ztschrft. **81**, 9, 10 (1930). — [6]) Mikrochemie **7**, 13 (1929); siehe auch diese Ztschrft. **81**, 10 (1930). — [7]) Diese Ztschrft. **81**, 8 (1930). — Siehe auch Th. Millner und F. Kúnos, diese Ztschrft. **92**, 253 (1933). — [8]) Chinalizarin bildet mit Thorium einen Lack; einige vorläufige Titrationen zeigten, daß dieser Farbstoff anstatt Zirkonium-Alizarinmischung als Endanzeiger benutzt werden kann.

selbe Menge Thoriumlösung zu verbrauchen wie bei der Titration der zu analysierenden Lösung. Da der Endpunkt in Gegenwart einer großen Menge Thoriumfluorid nicht scharf ist, sollen für die Titration nicht mehr als 10 *ccm* 0,1 n-Thoriumlösung verwendet werden. Beim Titrieren mit 0,01 n-Thoriumlösung macht man eine Korrektur für das Fluor, welches sich mit dem Indikator verbindet. Diese wird festgestellt durch Titrieren der bei der Analyse verwendeten Menge Indikator mit 0,01 n-Fluoridlösung. — Die Verfasser bestimmten auf diese Weise 0,15—15 *mg* Fluor. Die Ergebnisse lassen nichts zu wünschen übrig. Bei der Titration von Natriumsilicofluorid wurden ebenfalls günstige Resultate erhalten.

Von störenden Elementen, das sind solche, welche mit Fluor oder mit Thorium einen Niederschlag oder ein nichtdissoziierendes Salz bilden, z. B. Ca, Ba, Fe(3), Al und PO_4''', muß das Fluor vor der Titration abgetrennt werden. Dieses kann geschehen durch Verflüchtigung des Fluors als Kieselfluorwasserstoff. Die Probe wird in einen kleinen Destillierkolben gebracht, mit einigen Glasperlen (oder Stückchen eines porösen Tontellers), 5 *ccm* 60%iger Perchlorsäure und genügend Wasser versetzt, damit die Lösung bei 110° oder darunter siedet. Man schließt mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen, durch welchen ein Thermometer und eine Capillarröhre gehen, die beide in die Flüssigkeit tauchen. Mit der Capillarröhre verbindet man einen Tropftrichter, so daß man während der Destillation Wasser zulaufen lassen kann. Der Kolben wird mit einem Wasserkühler verbunden. Man destilliert, bis der Siedepunkt der Lösung 135° erreicht hat, und hält durch Zutropfenlassen von Wasser bei annähernd dieser Temperatur, bis alles Fluor übergegangen ist. Dieses ist gewöhnlich der Fall, wenn 50—75 *ccm* destilliert sind. Nach Zufügen von 6 Tropfen Zirkonium-Alizarinmischung versetzt man tropfenweise mit verdünnter Natriumhydroxydlösung bis zum Erscheinen der Farbe des Indikators. Man fügt ein gleiches Volumen Alkohol zu und hierauf verdünnte Säure, bis die Farbe des Indikators eben verschwindet. Dann wird mit Thoriumlösung wie vorhin titriert. — Borsäure und gallertige Kieselsäure verzögern die Verflüchtigung. Wenn diese Stoffe vorhanden sind, muß mehr Destillat gesammelt werden. Beträgt das Volumen des Destillates wesentlich mehr als 75 *ccm*, so macht man mit Natronlauge gegen Lackmuspapier schwach alkalisch und dampft auf 75 *ccm* oder weniger ein. Die Gegenwart einer großen Menge von Aluminiumsalzen beeinträchtigt die Destillation des Fluors. Bei Anwesenheit von 1000 *mg* $AlCl_3$ neben 10 *mg* Fluor wurde das Fluor nur teilweise zurückgefunden. Bei Gegenwart von nur 250 *mg* $AlCl_3$ war die Bestimmung jedoch quantitativ. — Ist eine große Menge organischer Substanzen vorhanden, so darf man die Temperatur nicht über 135° steigen lassen, da sonst eine heftige Oxydation eintreten kann. In solchen Fällen ist Schwefelsäure der Perchlorsäure vorzuziehen. — Nach dieser Destillationsmethode haben Willard und Winter den Fluorgehalt in Flußspat, in Apatit und anderen Phosphatgesteinen, in Kryolith, ferner in Futtermitteln mit Zusätzen von Naturphosphaten und in Pflanzenaschen mit solchen Zusätzen mit Genauigkeit festgestellt. 0,017 *mg* bis

27 *mg* wurden genau bestimmt. Selbst noch kleinere Beträge als 0,017 *mg* sollen nach diesem Verfahren mit Sicherheit festzustellen sein.

Unlösliche Fluoride, die durch Perchlorsäure der obigen Konzentration nicht zersetzbar sind, schließt man durch Schmelzen mit Soda auf. Wenn nur eine kleine Probe angewendet wird, so daß die Kieselsäuremenge klein ist, wird die Schmelze mit wenig heißem Wasser in den Destillationskolben gespült; hierauf wird mit Perchlorsäure neutralisiert, mit einem Überschuß von 5—8 *ccm* Perchlorsäure versetzt und in der üblichen Weise destilliert. Ist jedoch eine beträchtliche Kieselsäuremenge vorhanden, so muß sie vor der Destillation nach J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell[1]) abgeschieden werden, da man sonst zu niedrige Zahlen erhält. — Die H_2SiF_6-Methode ist kurz und genau; der Apparat ist leicht zu handhaben; die Destillation macht keine Schwierigkeiten. — Die Verfasser haben das H_2SiF_6-Verfahren mit der alten SiF_4-Methode unter Verwendung von Glaspulver nach J. Casares[2]) verglichen; das Destillat wurde mit Thoriumlösung titriert. Die SiF_4-Methode ist viel weniger bequem, als die H_2SiF_6-Methode und gibt mit manchen Materialien zu niedrige Werte. Folgende anorganische Fluoride gaben nach der SiF_4-Methode gute Resultate: Natriumsilicofluorid, Flußspat, chemisch reines Calciumfluorid und ein Naturphosphat. Nach der SiF_4-Methode kann das Fluor jedoch nicht aus allen Arten von Mischungen quantitativ wiedergefunden werden; so z. B. nicht aus der Asche von Futtermitteln. Gibt man zu einem Futtermittel eine bekannte Menge eines Fluorids, verrührt mit einer Aufschlämmung von Calciumhydroxyd und verbrennt die Mischung, so findet man nach der SiF_4-Methode nicht alles Fluor zurück. Verbrennt man zuerst das Futtermittel und gibt zu der Asche eine bekannte Menge eines Fluorids und destilliert, so erhält man ebenfalls zu niedrige Werte. Aus den Analysenresultaten ist ferner zu ersehen, daß die Größe des Verlustes von der Menge des zugesetzten Fluorids unabhängig ist, aber mit der Menge der Asche zunimmt. Da das Fluor der verwendeten Fluoride beim Destillieren in Abwesenheit von Asche vollständig wiedergefunden wurde, scheinen die Resultate zu zeigen, daß ein Bestandteil der Asche die vollständige Verflüchtigung des Fluors als SiF_4 verhindert. Diesbezüglich sei verwiesen auf die Schlußfolgerung von D. S. Reynolds, W. H. Roß und K. D. Jacob[3]), daß in Gegenwart von Silicaten ein Teil des Fluors sich mit SiO_2 zu nicht flüchtigem Siliciumoxyfluorid verbindet. Diese Schwierigkeit tritt nicht auf, wenn das Fluor als H_2SiF_6 destilliert wird. — Die Verfasser machten auch Versuche, das Fluor aus seinen Verbindungen als Borfluorwasserstoff zu destillieren und im Destillat das Fluor mit Thoriumlösung zu titrieren. Die gefundenen Fluormengen waren jedoch häufig bedeutend zu niedrig.

O. B. Winter und Lillian Butler[4]) haben mit dem Verfahren von

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **3**, 581 (1930); vergl. auch diese Ztschrft. **83**, 304 (1931). — [2]) Ann. Soc. Espaň. Fis. Quim. (technica) **27**, 141 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 66 (1930). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **11**, 225 (1928). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **16**, 105 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3982 (1933).

Willard und Winter bei der Untersuchung von Pflanzen auf Fluor gute Resultate erzielt.

Über die Bestimmung des Fluors im Kryolith mit Yttriumnitrat und Methylrot macht F. J. Frere[1]) Mitteilung. In dieser Zeitschrift wurde bereits eine Arbeit über die Bestimmung des Fluors unter Verwendung von Ceronitrat und Methylrot als Indikator von A. Kurtenacker und W. Jurenka[2]) veröffentlicht. Siehe auch G. Batchelder und V. W. Meloche[3]). Frere hat festgestellt, daß Yttriumnitrat und Methylrot sich am besten für die direkte Titration von Fluor in Kryolith eignen. Mengen von einigen Zehntelmilligramm bis 0,3 *g* Natriumfluorid wurden mit gleich guten Ergebnissen titriert. In reinen Lösungen stimmen die Resultate mit den theoretischen, aus den Yttriumgehalten der zugefügten Titerlösungen berechneten, überein. KCl und KNO_3 verursachen Fehler von $-3{,}3\%$ bei 1 *g* in 100 *ccm* bis $-6{,}2\%$ bei 4—8 *g* in 100 *ccm*. Die entsprechenden Natriumsalze veranlassen in den obigen Konzentrationen Fehler von $-1{,}2\%$ bis $-3{,}8\%$. Mischungen von Kalium- und Natriumsalzen ergeben Fehler von $-2{,}3\%$ bei 0,5 *g* in 100 *ccm*, bis $-6{,}2\%$ bei 4 *g* in 100 *ccm*. Bei Anwesenheit von Sulfaten in Konzentrationen über 0,1 *g* in 100 *ccm* erhält man zu hohe Resultate. Der durch Alkalisalze hervorgerufene Fehler wird ausgeglichen, wenn man die Salzkonzentration der Stellungsflüssigkeit und der auf Fluor zu untersuchenden Lösung annähernd gleich macht oder zu den Lösungen so viel Kaliumnitrat zugibt, daß ihre Konzentration an diesem Salz 4—5 *g* in 100 *ccm* beträgt. In konz. Fluoridlösungen ist die Empfindlichkeit des Methylrots gegenüber Yttriumnitrat viel größer als die gegenüber Ceronitrat. 1—2 Tropfen einer 0,04 n-Fluoridlösung genügen, um einen sehr scharfen Farbenwechsel hervorzurufen. Sinkt die Fluoridkonzentration jedoch unter 0,025 *g* in 100 *ccm*, so wird die Empfindlichkeit des Methylrots gegenüber Ceronitrat bedeutend besser, während sie gegenüber Yttriumnitrat in einem solchen Maß abnimmt, daß dieses Reagens zur Fluorbestimmung unbrauchbar wird. Die zu titrierenden Lösungen müssen neutral sein. Man titriert bei Zimmertemperatur (mit Ceronitrat wird bei 80° titriert).

Yttriumnitratlösung von bekanntem Wirkungswert: annähernd 16 *g* $Y(NO_3)_3 + 4\,H_2O$ werden in 1 *l* Wasser gelöst, die Lösung wird 2 Minuten gekocht. Nach dem Stehen über Nacht wird sie filtriert und gegen eine neutrale Natriumfluoridlösung eingestellt, die annähernd dieselbe Menge Natrium- und Kaliumnitrat wie die auf Fluorgehalt zu untersuchende Lösung enthält. Auch das Volumen und die Fluorkonzentration der auf Fluorgehalt zu untersuchenden Lösung sollen annähernd dieselben sein wie die der Stellungslösung. — 0,5 *g* Kryolith werden mit 6 *g* einer Mischung von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat und 0,5—0,6 *g* fein gepulvertem Quarz bei mäßiger Hitze 1—1½ Stunden

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 17 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **82**, 215 (1930). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2131 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 57 (1932) und Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 1319 (1932).

geschmolzen. Die Schmelze wird in einem 400 *ccm*-Becherglas mit Wasser ausgelaugt; hierauf filtriert man und wäscht mit heißem Wasser vollständig aus. [W. F. Hillebrand[1]) empfiehlt, bei Materialien mit erheblichen Fluormengen Schmelzen und Auslaugen zu wiederholen. Frere hat hierbei ausnahmsweise noch etwas Fluor gefunden, aber niemals mehr als 1 *mg*. — F. G. Hawley[2]) empfiehlt, den unlöslichen Rückstand zur Entfernung der letzten Fluorspuren mit einer starken Sodalösung zu kochen. Nach Frere ist diese Maßnahme nicht nötig, wenn das erste Schmelzen und Auslaugen richtig ausgeführt worden ist.] Die Schmelzlösung versetzt man mit einigen Tropfen Phenolphthalein; dann gibt man verdünnte Salpetersäure (1 : 9) tropfenweise und unter schnellem Rühren zu, bis die rote Farbe verschwunden ist. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt; man fährt mit dem wechselweisen Zugeben von Salpetersäure und Kochen fort, bis der Natriumcarbonatgehalt auf etwa 0,5% vermindert worden ist. Die, wenn nötig, auf 200—250 *ccm* eingedampfte Flüssigkeit wird tropfenweise und unter schnellem Rühren mit einer neutralen 10%igen Zinknitratlösung versetzt, bis die rote Farbe des Indikators nicht mehr wieder erscheint. Man kocht noch 2—3 Minuten, filtriert und wäscht vollständig mit heißem Wasser aus. Zum Ausfällen des überschüssigen Zinks versetzt man mit carbonatfreier Natronlauge (0,25 n), bis die Lösung eben schwach rot gefärbt ist. Nach Eindampfen auf etwa 150 *ccm* bringt man in einen 200 *ccm*-Meßkolben; ein aliquoter Teil der filtrierten Lösung wird gegen Phenolphthalein genau neutralisiert, mit 3—4 Tropfen Methylrot versetzt und bei Zimmertemperatur mit einer eingestellten Lösung von Yttriumnitrat titriert.

Die Destillation des Fluors als H_2SiF_6 hat auch I. Tananaeff[3]) empfohlen. Er destilliert die fluorhaltige Substanz in einem Glasapparat mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von SiO_2 (Sand). Der Kieselfluorwasserstoff wird unter Verwendung von Phenolrot titriert. Die Genauigkeit der Methode soll der des SiF_4-Verfahrens gleich sein. Der Verfasser gibt an, daß die Methode sich auch für Massenbestimmungen von Fluor in Apatiten, Phosphoriten und Superphosphaten eignet.

Eine maßanalytische Methode zur Analyse des Handelsfluornatriums stammt von H. Flisik[4]). Dampft man eine Lösung des Fluornatriums mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure auf dem Wasserbad ab, so hinterbleibt $NaHF_2$, welches mit Lauge titriert wird; das Ergebnis dieser Titration wird als Gesamtnatriumfluorid berechnet. Die Hauptverunreinigungen des Handelspräparates (Natriumcarbonat, bezw. Hydroxyd, Natriumhydrofluorid und Natriumsilicofluorid) werden gesondert bestimmt, auf NaF umgerechnet und vom Gesamt-NaF abgezogen; so erhält man das wirkliche Natriumfluorid.

1. Gesamttitration nach Überführung in Natriumhydrofluorid. 0,5 *g* der feingepulverten Probe löst man in einer Platinschale

[1]) U. S. Geol. Surv. Bull. 700. — [2]) Ind. Eng. Chem. **18**, 573 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 403 (1927). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **5**, 834 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, 2283 (1933). — [4]) Ind. Eng. Chem. **17**, 307 (1925).

in höchstens 20 *ccm* heißem Wasser, fügt 10 *ccm* reine, von H_2SiF_6 freie Flußsäure zu und dampft auf dem Wasserbad bis eben zur Trockne[1]). Man zerdrückt die Klümpchen sorgfältig mit einem dicken Platindraht und erhitzt weitere 15 Minuten auf dem Wasserbad; es darf nicht wesentlich länger erhitzt werden, da sonst merkliche HF-Verluste infolge Zersetzung des Hydrofluorids eintreten können. Nach Entfernung der Schale vom Wasserbad fügt man 40 *ccm* CO_2-freies Wasser zu, rührt einige Zeit, bringt das Ganze in eine große Platinschale von ungefähr 300 *ccm* Inhalt oder in ein innen sorgfältig mit Paraffin überzogenes Becherglas und spült mit etwa 40 *ccm* Wasser nach. Hierauf bringt man die ungelösten Teile durch Zerdrücken und Rühren in Lösung. Man darf nicht erwärmen, da sonst Verlust an HF durch Verflüchtigung eintreten kann. Die Lösung wird dann mit kohlensäurefreier 0,5 n-Lauge und Phenolphthalein als Indikator titriert. Man gibt die Lauge zuletzt tropfenweise zu, bis die Rotfärbung nur mehr langsam wieder verschwindet, erhitzt zum Kochen und titriert weiter bis zur schwachen Rotfärbung.

2. Natriumcarbonat (Hydroxyd), Natriumhydrofluorid und Natriumsilicofluorid. 1 *g* Natriumfluorid wird in einer großen trockenen Platinschale mit 5 *ccm* 0,2 n-Schwefelsäure, genau gemessen, verrührt. Hierdurch wird das etwa vorhandene Natriumhydroxyd oder Carbonat neutralisiert, bevor es mit dem Natriumsilicofluorid reagieren kann. Man löst in 35 *ccm* CO_2-freiem Wasser und gibt 10 *ccm* gesättigte Kaliumnitratlösung und 60 *ccm* Alkohol zu, um die Kieselfluorwasserstoffsäure als Kaliumsalz zu fällen. Nach dem Abkühlen auf etwa 20° unter gelegentlichem Umrühren titriert man mit 0,2 n-Lauge (Phenolphthalein) zurück. Dann bringt man die Lösung in einen Erlenmeyerkolben, verdünnt mit 200 *ccm* CO_2-freiem Wasser, erhitzt zum lebhaften Kochen und titriert mit derselben Lauge bis zur schwachen Rotfärbung. In genau derselben Weise macht man einen Leerversuch. Aus der ersten Titration (in stark alkoholischer Lösung, bei etwa 20°) wird der Gehalt an Alkalihydroxyd, bezw. Carbonat berechnet. Hat man bei der ersten Titration mehr Lauge verbraucht als der zugesetzten Säure (5 *ccm*) entspricht, so wird der Überschuß auf $NaHF_2$ berechnet. Aus der zweiten Titration (in der Hitze, nach dem Verdünnen mit Wasser) berechnet man das Natriumsilico-

[1]) Enthält das Fluornatrium außer dem Natriumsilicofluorid noch Alkalihydroxyd oder Carbonat, so findet beim Lösen in Wasser folgende Reaktion statt, z. B. mit Natriumhydroxyd:

$$4\,NaOH + Na_2SiF_6 = 6\,NaF + SiO_2 + 2\,H_2O.$$

Die Kieselsäure bildet mit der zugefügten Flußsäure wieder H_2SiF_6. Der Verfasser hat sich davon überzeugt, daß H_2SiF_6 beim Verdampfen des überschüssigen Fluorwasserstoffs zurückbleibt. Man erhält also zu hohe Resultate, wenn in der zugesetzten Flußsäure H_2SiF_6 enthalten ist. Nach Ansicht des Verfassers ist Si-freie Flußsäure im Handel sehr schwer erhältlich. Er teilt deshalb eine Vorschrift zur Selbstherstellung Si-freier Flußsäure mit. Da man hierzu teure Platinapparate benötigt, dürfte die Selbstherstellung im Laboratorium wohl kaum in Betracht kommen. Man kann auch mit einer guten Handelsware Flußsäure auskommen, wenn man den Wirkungswert des in ihr enthaltenen Kieselfluorwasserstoffs ein- für allemal feststellt.

fluorid. Die so für Natriumcarbonat, bezw. Natriumhydrofluorid und Natriumsilicofluorid erhaltenen Werte werden auf ihre Äquivalente NaF umgerechnet. Zu diesem Zweck multipliziert man die Prozente Na_2CO_3 mit 0,7924, die Prozente $NaHF_2$ mit 0,6773 und die Prozente Na_2SiF_6 mit 0,8936. Nach Abziehen dieser Werte vom Gesamtnatriumfluorid verbleibt das wahre Natriumfluorid. — Für eine genaue Gesamtanalyse müssen noch die Gehalte an Feuchtigkeit, Chlorid, unlöslichem Rückstand und Sulfat festgestellt werden. Die Feuchtigkeit bestimmt man durch einstündiges Trocknen bei 160°. — Zur Feststellung des Gehaltes an unlöslichen Bestandteilen macht man 1 *g* der Probe, wenn sie alkalisch reagiert, in einem trockenen Becherglas mit der bei der Alkalibestimmung gebrauchten Säure ganz schwach sauer[1]), verdünnt mit 10 *ccm* Wasser, läßt 15 Minuten an einem warmen Platz stehen, filtriert durch einen Goochtiegel, wäscht mit heißem Wasser aus und trocknet 1 Stunde bei 105°. — Zur Bestimmung der Sulfate wird 1 *g* der Probe zusammen mit 1 *g* Natriumcarbonat in 100 *ccm* Wasser gelöst. Man erhitzt zum Kochen, fügt etwas mehr sulfatfreie Calciumchloridlösung zu als zur vollständigen Ausfällung des Fluorids und Carbonats notwendig ist, kocht 1 Minute, läßt absitzen, dekantiert und filtriert. Vor dem Aufbringen des Niederschlags auf das Filter wechselt man das Auffanggefäß, da der Niederschlag oft trüb durchläuft. Im klaren Filtrat wird in der üblichen Weise das Sulfat bestimmt.

E. C. Roper und E. B. R. Prideaux[2]) haben technisches Kaliumhydrofluorid und Natriumhydrofluorid untersucht. Sie titrierten den Fluorwasserstoff mit carbonatfreier Lauge und Phenolphthalein[3]). Im Natriumhydrofluorid fanden sie die folgenden Fluorgehalte (als Calciumfluorid bestimmt): 58,43%; 56,85%; 57,87%; 56,97%; 57,89%; 58,48%. Aus dem titrimetrisch ermittelten HF-Gehalt und dem als Sulfat festgestellten Na-Gehalt berechneten sie 59,3% Fluor[4]). — Da das Natriumhydrofluorid bei mäßigem Glühen seinen HF-Gehalt abgibt und da weder Natriumhydrofluorid noch Natriumfluorid merklich hygroskopisch sind, kann man HF [einschließlich etwa vorhandener Feuchtigkeit[5])] leicht durch Glühen bis zu konstantem Gewicht bestimmen. Das Kaliumhydrofluorid vermag man jedoch nicht auf diese Weise zu untersuchen, da Kaliumfluorid zerfließlich ist.

P. Drawe[6]) beschreibt einen Gang zur vollständigen Analyse des Flußspates. Er macht vier Einwagen von je 1 *g*. Eine Einwage wird im Platintiegel kurze Zeit auf schwache Rotglut erhitzt (Feuchtigkeit und organische Stoffe). — Eine andere Portion wird mit einer ge-

[1]) Gibt man das Wasser zu, bevor das Alkali neutralisiert ist, so tritt die oben angegebene Zersetzung ein; durch die entstandene Kieselsäure wird der unlösliche Rückstand zu hoch. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 109 T (1926). — [3]) Hierbei kann Silicofluorid mittitriert werden, falls nicht unter Zusatz eines neutralen Kaliumsalzes und von Alkohol und in der Kälte gearbeitet wird. M. F. — [4]) Eine erneute Bestätigung dafür, daß die CaF_2-Methode nicht übereinstimmende und zu niedrige Zahlen ergibt. — [5]) Beim Glühen kann sich auch SiF_4 infolge Zersetzung von Silicofluorid verflüchtigen. M. F. — [6]) Chem. Ztg. **49**, 497 (1925).

messenen Menge titrierter Salzsäure gekocht; die überschüssige Salzsäure wird zurücktitriert (Calciumcarbonat). — Eine weitere Einwage behandelt der Verfasser mit Flußsäure zur Verflüchtigung der Kieselsäure; der Eindampfrückstand wird mit Ammoniak befeuchtet, getrocknet, geglüht und gewogen. Der Gewichtsverlust setzt sich zusammen aus der Kieselsäure, einschließlich des Glühverlustes, aus Wasser und organischen Stoffen[1]). Hierauf wird das Fluorcalcium mit Schwefelsäure vollständig zersetzt und die überschüssige Schwefelsäure fast völlig abgeraucht. Der Rückstand kann alsdann in der üblichen Weise auf Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium (Bariumsulfat, Blei, Zink. M. F.) untersucht werden. — Die letzte Portion dient zur Bestimmung des nicht an Fluor gebundenen Calciums. Dieses kann in dem Mineral als Gips, Kalkspat und Calciumsilicat vorhanden sein. Aus diesen Salzen erhält man durch Kochen mit 10%iger Natriumcarbonatlösung Calciumcarbonat[2]), während Calciumfluorid nicht zersetzt wird. Nach dem Filtrieren und Auswaschen wird der in Natriumcarbonat unlösliche Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt und die Lösung mit Bromwasser und Ammoniak gefällt; der Niederschlag enthält Aluminium, Eisen und Mangan, sowie die geringe Menge des beim Behandeln mit Soda und Salzsäure als solches in Lösung gegangenen Calciumfluorids. Das ammoniakalische Filtrat wird durch Oxalat gefällt (Calcium, das nicht an Fluor gebunden war). Im Filtrat von der Natriumcarbonatbehandlung bestimmt man die von Gips herrührende Schwefelsäure. Der nicht an Kohlensäure und Schwefelsäure gebundene Kalk wird auf kieselsauren Kalk berechnet. Der Rest der Kieselsäure ist als solche in dem Mineral enthalten. Der Verfasser gibt die Ergebnisse einer nach diesem Verfahren ausgeführten Flußspatanalyse an. CaF_2: 67,94%, $CaSO_4$: 1,45%, $CaCO_3$: 0,00%, $CaSiO_3$: 4,00%, Al_2O_3: 0,36%, Fe_2O_3: 0,45%, MnO: 2,33%; Glühverlust: 1,07%, SiO_2: 22,40%; Summe: 100.

Nachtrag des Berichterstatters:

1. Das Verfahren von Drawe kann nur dann einigermaßen richtige SiO_2-Werte ergeben, wenn der Flußspat frei von Carbonaten, Sulfiden (des Bleis, Zinks, Eisens), Silicaten und Manganoxyden ist. Bei der Behandlung mit Flußsäure wird beispielsweise etwa vorhandenes Calciumcarbonat (M.-G. 100) in CaF_2 (M.-G. 78) umgewandelt. Die Carbonate (und teilweise auch die löslichen Sulfate) können vor dem Fluorieren durch Ausziehen mit verdünnter Essigsäure beseitigt werden (siehe die Verfahren von E. Bidtel[3]) und E. Bailleux[4])]. Zur Entfernung der Sulfide werden dieselben durch Behandlung des Flußspates mit einer oxydierenden Lösung (Brom in wäßriger Kaliumbromidlösung oder Brom in Eisessig) in Sulfate umgewandelt, welche hierauf mit Ammoniumacetat und Ammoniumcitrat ausgezogen werden. [Siehe die beiden Verfahren von G. E. F. Lundell und J. I. Hoffman[5])]. Bidtel will die

[1]) Siehe Nachtrag zu diesem Bericht (Bemerkung 1). — [2]) Siehe Nachtrag zu diesem Bericht (Bemerkung 2). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 52 (1913). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 159 (1927). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 240, 413 (1930).

Sulfide durch Oxydation mit HgO für die SiO_2-Bestimmung unschädlich machen. — Bei Vorhandensein von Silicaten ergibt die Methode von Drawe zu niedrige SiO_2-Werte, da beim Behandeln mit HF der Sauerstoff (= 16) der an SiO_2 zu Silicaten gebundenen Alkalien und Erdalkalien durch je zwei Fluor (= 38) ersetzt, der Fluorierungsverlust (SiO_2) demnach zu niedrig gefunden wird[1]). Mit dieser Unsicherheit sind alle Verfahren zur SiO_2-Bestimmung belastet, welche auf der Gewichtsabnahme beim Behandeln des Flußspates mit HF beruhen. Hierher gehören die Methoden von Bidtel, Bailleux, von H. Dubiel[2]) und von Lundell und Hoffman.

Die SiO_2-Resultate können außerdem durch die Gegenwart von Manganverbindungen beeinflußt werden. In der Analyse von Drawe wird ein Gehalt von 2,33% MnO angegeben. Leider ist nicht mitgeteilt, in welcher Form das Manganooxyd im Flußspat enthalten ist. Bei Vorhandensein als Silicat ($MnSiO_3 = MnO.SiO_2$) wird das beim Fluorieren entstehende Manganofluorid durch Eindampfen mit Ammoniak und schwaches Glühen nicht in reines Manganooxyd, sondern in ein Gemisch von höheren Oxyden und von Fluoriden umgewandelt. Das Mangan kann im Flußspat auch als ein Oxyd zugegen sein. MnO als solches dürfte wegen seiner großen Veränderlichkeit kaum in Betracht kommen. Wahrscheinlicher ist das Vorhandensein von MnO_2, Mn_2O_3 und Mn_3O_4. Beim Glühen können MnO_2 und Mn_2O_3 einen Teil ihres Sauerstoffs abgeben unter Bildung von Mn_3O_4. Im Glühverlust ist also u. U. auch Sauerstoff enthalten. Behandelt man Mn_2O_3 und Mn_3O_4 mit HF, so entstehen Manganfluoride[3]), die beim darauffolgenden Eindampfen mit Ammoniak und schwachem Glühen in ein je nach den Bedingungen verschiedenes Gemisch von Oxyden und Fluoriden übergehen. Das Mangan befindet sich also nach der Behandlung mit Flußsäure nicht in derselben Verbindung wie vorher. Bei Mangan enthaltendem Flußspat hängt demnach der Gewichtsunterschied vor und nach dem Fluorieren nicht nur von der Höhe des SiO_2-Gehaltes, sondern auch etwas von der Art und Menge des Manganoxyds ab.

2. Auch die Gegenwart anderer Silicate außer dem Calciumsilicat ist denkbar. Das Verfahren des Verfassers setzt aber die vollständige Zersetzbarkeit der vorhandenen Silicate durch 10%ige Natriumcarbonatlösung voraus, was m. E. sehr zweifelhaft ist. — Während Drawe in seinem Flußspat 4% Calciumsilicat gefunden hat, halten Lundell und Hoffman das Vorkommen von Silicaten in Flußspat für unwahrscheinlich.

Bei einer Studie über die Trennung der Phosphorsäure vom Calciumfluorid haben L. Duparc, P. Wenger und G. Graz[4]), mit dem auf der Unlöslichkeit des Calciumfluorids in Essigsäure fußenden Verfahren stets ungenaue Resultate erhalten; sie führen dieses auf die

[1]) Hierauf ist Drawe bereits von W. Rehwinkel aufmerksam gemacht worden; siehe Chem. Ztg. **49**, 623 (1925). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 158 (1927). — [3]) MnO_2 wird durch Flußsäure nicht angegriffen. — [4]) Helv. Chimica Acta **8**, 280 (1925).

mehr oder weniger große Löslichkeit des Calciumfluorids in Essigsäure zurück. Die Verfasser haben die Löslichkeit des Calciumfluorids in 2 n-, n- und 0,5 n-Essigsäure bei 40°, 60°, 80° und 100° festgestellt. Je 1 *g* Calciumfluorid wurde mit 200 *ccm* Essigsäure 3 Stunden in einem Thermostaten mit Regulator unter Schütteln bei einer der obigen Temperaturen behandelt. Dann wurde eine Probe von etwas über 100 *ccm* entnommen und bei der betreffenden Temperatur (unter Verwendung eines heizbaren Trichters) filtriert; 100 *ccm* des Filtrats wurden in einer Platinschale eingedampft; der Rückstand wurde 3 Stdn. vor dem Gebläse geglüht[1]) und als Calciumoxyd gewogen; dieses wurde mit Schwefelsäure in $CaSO_4$ übergeführt und als solches gewogen. Die von 100 *ccm* Lösungsmittel gelöste Menge CaF_2 stieg fast regelmäßig mit der Konzentration und der Temperatur von 0,0153 *g* bei 0,5 n-Essigsäure von 40° C auf 0,0300 *g* bei 2 n-Essigsäure von 100° C. M. Frommes.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Fresenius. W. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans, Handbuch der Lebensmittelchemie. 2. Band, Allgemeine Untersuchungsmethoden, 1. Teil. Physikalische Methoden. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. RM. 69.—.

Vom 2. Band des neuen Handbuchs der Lebensmittelchemie liegt nunmehr die erste Hälfte vor, in der auf über 500 Seiten die Grundlagen der physikalischen und physikochemischen Arbeitsverfahren beschrieben werden und ein kurzer Überblick über mikroskopisches Arbeiten gegeben wird. Der Stoff ist in folgende Abschnitte gegliedert: Spezifisches Gewicht, Viscosität, Ultrafiltration, Dialyse und Elektrodialyse, Oberflächenspannung, Adsorptionserscheinungen und Capillaranalyse, sämtlich von K. Täufel bearbeitet, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Siedepunkt, Verbrennungswärme von A. Bömer und R. Grau. Kryoskopie von R. Strohecker. p_H-Messung, Indikatorenkunde, elektrolytische Leitfähigkeit von A. Thiel. Acidimetrische Stufentitration, Reduktions-Oxydationspotentiale von P. Hirsch. Refraktometrie von F. Löwe. Spektroskopie und Spektrophotometrie von H. Ley. Polarimetrie, Farbtonmessung von F. Volbert. Colorimetrie und Nephelometrie von H. Freund. Luminescenzanalyse von P. W. Danckwortt. Mikroskopie von C. Griebel. Diese Zusammenstellung zeigt, daß alle überhaupt in

[1]) Aus den Angaben der Verfasser ist nicht zu ersehen, warum so lange vor dem Gebläse geglüht wurde. Zur quantitativen Umwandlung selbst kleiner Mengen CaF_2 in CaO reicht sogar dieses lange starke Glühen nicht aus, während zur Überführung von Calciumacetat in CaO einige Minuten starkes Glühen genügen. Will man das in Lösung gegangene Calcium bestimmen, so genügt die Wägung als $CaSO_4$; will man ein übriges tun, so kann man den Eindampfrückstand nach 3—5 Minuten starkem Glühen zur Wägung bringen.

Betracht kommenden Verfahren in dem Buch enthalten sind und daß es den Herausgebern erfreulicherweise gelungen ist, für alle Abschnitte besonders erfahrene Bearbeiter zu gewinnen. Die Darstellung steht dementsprechend überall auf erheblicher Höhe. Sie bringt alles Wichtige in möglichst einfacher Form und ohne unnötige Weitschweifigkeit.

Frank Dickens und František Šimer, Bestimmung des respiratorischen Quotienten von überlebenden Geweben. Francis G. Benedict, Der Helm-Respirationsapparat in seinen verschiedenen Formen. Ernst Simonson und Hermann Hebestreit, Messung des Gasstoffwechsels mit der Apparatur nach Simonson. Thorne M. Carpenter, Ein Apparat zur Analyse von Gasen aus Respirationskammern für Menschen und Tiere. E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lfg. 412. Preis RM. 8.60. — Karl Myrbäck und Hans v. Euler, Das Co-Enzym der alkoholischen Gärung, die Co-Zymase, ihre Bestimmung und Isolierung. Torsten Thunberg, Eine enzymatisch-chemische Methode zur Bestimmung von Citronensäure. Rudolf Weidenhagen, Carbohydrasen. E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lfg. 414. Preis RM. 4.—. — Emil Abderhalden, Methodik des Nachweises von Abwehrfermentwirkungen. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lfg. 415. Preis RM. 3.50. Sämtlich im Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin, Wien 1933.

Auf das Erscheinen der obigen neuen Lieferungen des Abderhaldenschen Handbuchs der biologischen Arbeitsmethoden sei an dieser Stelle nur hingewiesen.

Erwin Schadendorff, Praktikum der organischen und physiologischen Chemie für Mediziner. Verlag von Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1933. Preis geh. RM. 3.—.

Dieses zur ersten Einführung der Mediziner in das chemische Arbeiten bestimmte Praktikumsheft bringt Methoden und Versuche aus dem Gebiet der organischen Chemie in dem Umfang, wie es an den österreichischen Hochschulen gefordert wird. Besonders hervorzuheben ist das Eingehen auf physikochemische Grundbegriffe.

Koch-Schugt, Chemische und mikroskopische Untersuchungen vom kranken Menschen. 2. Aufl. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1933. Preis geb. RM. 8.—.

Die vorliegende Anleitung, die eine von Paul Schugt bearbeitete Neuauflage einer älteren Schrift von Th. Koch darstellt, soll es dem Apotheker ermöglichen, die wichtigsten klinischen Untersuchungen rasch, zuverlässig und nach den neuesten Verfahren durchzuführen. Die Methoden sind überall sorgfältig beschrieben unter Hinweis auf die Schlußfolgerungen, die aus den einzelnen Befunden zu ziehen sind.

L. Fresenius.

Neue Grundlagen zur Errechnung von Lactose und Saccharose aus den Polarisationswerten hat A. Rinck[1]) gefunden.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 616 (1933).

Anknüpfend an die früher von dem Verfasser und E. Kaempf[1]) angegebene Berechnung der beiden Zuckerarten in Milchschokolade aus der Polarisation vor und nach der Inversion entwickelt Rinck eine rein mathematische Berechnungsgrundlage. Er nennt Polarisationseinheit die Drehung einer Lösung von 1 *g* Zucker in 100 *ccm* im 200 *mm*-Rohr bei 20°.

Für Saccharose ist dieser Wert vor der Inversion $+1{,}33°$, nach der Inversion $-0{,}43°$. Für Lactose ist dieser Wert vor und nach der Inversion $+1{,}051°$.

Demnach müssen x Teile Saccharose vor der Inversion $+x.1{,}33°$, nach der Inversion $-x.43°$ drehen. Ist nun x so groß, daß $x.43 = 1{,}051$ ist, und ist daneben 1 *g* Lactose vorhanden, das $+1{,}051°$ dreht, so muß die Drehung nach der Inversion ± 0 sein.

Aus $x.43 = 1{,}051$ ergibt sich $x = \frac{1{,}051}{0{,}43} = 2{,}4442$ als die Saccharosemenge, die neben 1 *g* Lactose nach der Inversion ± 0 dreht. Das muß natürlich auch der Fall sein, wenn bei anderen Mengen beider Zuckerarten das Verhältnis 2,4442 Saccharose : 1 *g* Lactose herrscht.

Dreht die invertierte Lösung links, so war mehr Saccharose, dreht sie rechts, so war mehr Lactose vorhanden, als diesem Verhältnis entspricht.

Aus der Gleichung $0{,}43:1 = 1:x$ ergibt sich $x = 2{,}3256$ als der Faktor, mit dem man die Linksdrehung nach der Inversion multiplizieren muß, um die Mehr-Saccharose zu finden.

Die Gleichung $1{,}051:1 = 1:x$ liefert $x = 0{,}9515$ als den Faktor, mit dem man eine nach der Inversion gefundene Rechtsdrehung multiplizieren muß, um die Mehr-Lactose zu erhalten.

Multipliziert man die Mehr-Saccharose mit 1,33, bezw. die Mehr-Lactose mit 1,051, so findet man die Drehung, die diesen Mehrwerten vor der Inversion entsprechen.

Zieht man die diesem Mehrwert entsprechende Drehung vor der Inversion von dem Gesamtbetrag der Drehung der nicht invertierten Lösung ab, so erhält man die Drehung (Rinck nennt sie Nullpunktsdrehung vor der Inversion), welche die vorhandene Menge der Zuckerarten vor der Inversion zeigt, die nach der Inversion ± 0 drehen würde.

Multipliziert man diesen Wert mit 0,80064, so erhält man die Menge des vorhandenen Zuckergemisches, das nach der Inversion ± 0 drehen würde (Rinck nennt sie Nullpunktszuckergemisch). In ihm müssen Lactose und Saccharose in dem Verhältnis 1:2,4442 stehen. Zählt man zu der im Nullpunktszuckergemisch enthaltenen Saccharose, bezw. Lactose den Betrag der Mehr-Saccharose, bezw. Mehr-Lactose, so erhält man die Menge beider Zuckerarten.

Rinck gibt noch eine zweite Berechnungsart an, die darauf beruht, daß man aus der Drehung nach der Inversion durch Multi-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 67 (1931).

plikation mit dem Faktor 0,1884 einen Korrektionswert berechnet, den man bei Linksdrehung von der Polarisation vor der Inversion abzieht, bei Rechtsdrehung der Polarisation zuzählt. Dadurch erhält man die Drehung, welche die vorhandene Gesamtzuckermenge vor der Inversion zeigen würde, wenn Lactose und Saccharose im Nullpunktsverhältnis (1:2,4442) vorlägen.

Durch Multiplikation mit 0,80064 erhält man daraus die Gesamtzuckermenge,

durch Multiplikation mit 0,23246 die Nullpunkts-Lactose, mit 0,56818 die Nullpunkts-Saccharose.

Multipliziert man die Drehung nach der Inversion mit 0,67522 und zieht bei Linksdrehung dieses Produkt von der Nullpunkts-Lactose ab und zählt die Differenz der Nullpunkts-Saccharose zu, bezw. zieht man es bei Rechtsdrehung von der Nullpunkts-Saccharose ab und zählt die Differenz der Nullpunkts-Lactose zu, so erhält man die tatsächliche Menge der beiden Zuckerarten.

Hinsichtlich der mathematischen Ableitung dieser zweiten Berechnungsart verweise ich auf das Original. W. Fresenius.

Untersuchung von Bier. Mit der Anwendung der Methode von Kolthoff-Kruisheer[1]) zur Saccharosebestimmung in Bier hat sich Wanda Wlostowska[2]) befaßt. Es wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: Im Vorversuch stellt man zunächst fest, welche Mengen basisches Bleiacetat und 10%iger Natriumbicarbonatlösung zur Entfärbung, bezw. zur Klärung des nicht neutralisierten, kohlensäurefreien Bieres notwendig sind. Im Hauptversuch werden 25 *ccm* dunkles oder 50 *ccm* helles Bier mit der ermittelten Menge Bleiacetat und Bicarbonat versetzt und im 100 *ccm*-Kölbchen auf die Marke aufgefüllt. Man gießt zweckmäßig in einen Cylinder um und hebert am nächsten Tag die über dem Niederschlag stehende Lösung ab. Darauf versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Aktivkohle, läßt 20—30 Minuten stehen und filtriert jetzt. 50 *ccm* des klaren Filtrats werden invertiert; nach dem Neutralisieren gegen Methylorange füllt man zur Marke auf. 25 *ccm* dieser invertierten Lösung versetzt man mit 20—25 *ccm* Wasser, 5 *ccm* 4 n-Natronlauge und 16 *ccm* n-Jodlösung. Nach dem Ansäuern entfernt man den Jodüberschuß. Dann wird wieder neutralisiert und schließlich zur Marke aufgefüllt. Nachdem so die Glucose beseitigt ist, bestimmt man den Fructosegehalt nach Bertrand und rechnet auf Saccharose um.

Eine neue Methode zur Schaummessung im Bier beschreibt F. M. Wieninger[3]). Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß der zu messende Schaum mit Hilfe einer Jenaer Glasfilterplatte erzeugt wird, indem man eine bestimmte Luftmenge, die man mit Hilfe der

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 72 (1929); **78**, 398 (1929). — [2]) Przemysl Chem. **17**, 18 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2185 (1933). — [3]) Wochenschrft. f. Brauerei **49**, 273 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 327 (1933).

Platte zu feiner Verteilung gebracht hat, durch eine abgemessene Menge Bier hindurchleitet. Die Schaummessung wird bei 10° einmal in dem Originalbier und ein zweites Mal in dem von Kohlensäure befreiten Bier vorgenommen. Im letzteren Fall erhält man Aufschluß über das Verhältnis von schaumbildenden und schaumhaltenden Stoffen, und zwar unabhängig von den schwankenden Kohlensäuregehalten des Bieres.

Mit dem Einfluß der in Preßluft enthaltenen Mengen Schmieröl auf die Schaumhaltigkeit des Bieres hat sich H. Siegfried[1]) befaßt. Es zeigt sich, daß Kompressoren-, Maschinen-, Motoren- und Olivenöl in den in Frage kommenden Mengen weder Schaumbildung noch Schaumfähigkeit beeinträchtigen. Dagegen wirken Butter-, Schweine- und Staufferfett ungünstig auf die Schaumhaltigkeit. Der Verfasser hat ferner im Laufe seiner Untersuchungen die gebräuchlichsten Ölbestimmungsmethoden nachgeprüft.

Eine schnelle Bestimmung des Endvergärungsgrades von Würze und Bier empfiehlt W. Schüler[2]). 300 *ccm* der zu prüfenden Würze werden hierzu mit 12 *g* abgepreßter Bierhefe verrührt und in einen Gärstutzen übergeführt. Der Stutzen wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, dessen eine Bohrung den Gäraufsatz und dessen andere Bohrung ein Lufteinleitungsrohr trägt, verschlossen. Man bringt den Stutzen dann in ein Wasserbad von 26—30°. Hierauf leitet man Luft durch die Flüssigkeit zunächst eine Stunde lang, eine Blase in der Sekunde, anschließend nach 9 Stunden zwei Blasen in der Sekunde. Nach 10 Stunden hat die Gärung ihr Ende erreicht.

R. Saar[3]) schlägt eine vereinfachte Berechnung der Stammwürze im Bier vor. Ausgehend von der üblichen Stammwürzeformel $St = \frac{100\,(E + 2{,}0665\,A)}{100 + 1{,}0665\,A}$, in der E den Extrakt, A den Alkohol und St die Stammwürze bedeutet, hat der Verfasser folgende vereinfachte Formel berechnet:

$$St = st - 0{,}0107\,A\,(st - 6{,}24).$$

In dieser Formel bedeutet St den Stammwürzegehalt, st den Wert $E + 2\,A$. Diese Gleichung hat den Vorteil, daß man es nur mit vierstelligen Zahlen zu tun hat, während die ursprüngliche Formel fünfstellige Zahlen enthält. Man kann auch von folgender Formel ausgehen:

$$St = st + A\,(0{,}0665 - 0{,}010665\,st).$$

Die Werte für die Klammer $(0{,}0665 - 0{,}010665\,st)$, die ja von dem Werte $st = E + 2\,A$ abhängig sind, hat Saar in einer Tabelle zusammengestellt, die die Rechnung sehr erleichtert. Bezeichnet man den Wert der Klammer mit K, so heißt die Gleichung: $St = st + A \cdot K$. Die K-Werte ergeben sich aus der nachstehenden Tabelle, das Vorzeichen von K ist in jedem Fall zu beachten:

---

[1]) Schweiz. Brauerei-Rdsch. **44**, 27 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2755 (1933). — [2]) Wochenschrft. f. Brauerei **49**, 318 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 520 (1933). — [3]) Chem. Ztg. **54**, 639 (1930).

(E + 2 A) in %	K	(E + 2 A) in %	K	(E + 2 A) in %	K
3	+ 0,034	9	− 0,029	15	− 0,093
4	+ 0,024	10	− 0,040	16	− 0,104
5	+ 0,013	11	− 0,051	17	− 0,115
6	+ 0,003	12	− 0,061	18	− 0,125
7	− 0,008	13	− 0,072	19	− 0,136
8	− 0,019	14	− 0,082	20	− 0,147

H. Fink und R. Lechner[1]) haben zur Bestimmung der Farbtiefe von Würzen und Bieren das neue Leitz-Colorimeter herangezogen [Absolutcolorimeter, System Duboscq[2])]. Die Verfasser halten das Colorimeter für diese Zwecke nicht für geeignet, da farbengleiche Würzen und Bier verschiedener Herkunft und Bereitung abweichende Extinktionskoeffizienten aufwiesen.

Mit der colorimetrischen Bestimmung der konservierenden Wirkung des Hopfens haben sich J. M. Guthrie und G. G. Philip[3]) befaßt. Folgende Methode wird vorgeschlagen: 10 *g* gemahlener Hopfen werden mit 100 *ccm* denaturiertem Alkohol extrahiert, dann wird filtriert und 1 *ccm* des Filtrats mit 10 *ccm* einer 1%igen methylalkoholischen Uranylacetatlösung sowie 0,5 *ccm* n-Essigsäure versetzt. Hierauf wird mit methyliertem Alkohol auf 100 *ccm* aufgefüllt. Unter Verwendung von Standardfarblösungen werden dann die Weichharze als α-Weichharz colorimetrisch ermittelt.

Fr. Emslander[4]) hat sich mit der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und der Dielektrizitätskonstante bei der Bierbereitung und den entsprechenden Werten bei dem fertigen Bier befaßt. Für seine Versuche hat er eine neue U-förmige Elektroden-Zusammenstellung herangezogen. Titrationskurven deuten an, daß für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration in erster Linie ein Phosphatpuffersystem von Bedeutung ist. Aus den Bierkurven kann man die erste und zweite Wasserstoffstufe der Phosphorsäure, bei den Würzkurven nur die zweite Stufe erkennen. Der Neutralpunkt liegt bei Stufe 6,7. Chloride wirken auf den p_H-Wert verringernd, Sulfate erhöhend ein. Mit der Erniedrigung des p_H-Wertes durch Chloride geht eine Klärung der Würzen und Biere einher. Im übrigen sind für die Salzwirkungen die Hofmeisterschen Reihen[5]) maßgebend. Der Verfasser führt die häufige Verwendung von Stoffen mit niedriger Dielektrizitätskonstante, wie Pech, Paraffin, Lack, Glas, Emaille, Eichenspäne usw., in der Brauereiindustrie darauf zurück, daß diese Körper auf Eiweiß fällend einwirken und damit zur Klärung

[1]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 81 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3137 (1933). — [2]) Siehe diese Ztschrft. **94**, 170 (1933). — [3]) Journ. Inst. Brewing **39**, 220 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 948 (1933). — [4]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 89, 102, 108 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 146 (1933). — [5]) Vergl. die physikal.-chem. Lehrbücher.

beitragen. Die Eiweißstabilität wird besonders bei Exportbieren durch Dielektrika gestört. Bei diesem Vorgang bilden sich Emulgatoren, die die Vollmundigkeit und die Schaumhaltigkeit erhöhen, die jedoch auch Trübungen nach sich ziehen können. — Der Verfasser fand ferner, daß durch Erhöhung des Maltosegehaltes die Acidität des Bieres gesteigert werden kann. Derselbe Zweck kann durch Ausfällung der als alkalische Puffer wirkenden Eiweißkörper erreicht werden. Durch Erhöhung der Acidität wird die Anfälligkeit der Biere für Infektionen durch Sarzine herabgesetzt. — Bezüglich des Einflusses der Metalle in der Brauereiindustrie teilt er mit, daß Metalle Oxydoreduktionen bedingen, die die Acidität des Bieres verringern. R. Strohecker.

Untersuchung von Kaffee und Kaffee-Ersatzstoffen. C. Zäch[1]) hält das Verfahren von H. Barsch[2]) zur Unterscheidung von Malz- und Gerstenkaffee für nicht allgemein anwendbar, da sich nach seinen Erfahrungen Malzkaffee und Gerstenkaffee gegenüber Wasser, bezw. Alkohol genau gleich verhalten. Zu demselben Ergebnis kommt eine Abhandlung des Verbandes deutscher Getreidekaffee-Fabrikanten[3]). Von dieser Stelle wird folgende Anweisung zur Bestimmung der Blattkeimlänge bei Malzkaffee gegeben: a) Voruntersuchung: Richtig gekeimte Gerste enthält den Blattkeim innerhalb der Spelze. Da beim Rösten der Keimling zusammenschrumpft, ist für die Beurteilung der zurückbleibende Hohlraum zugrunde zu legen. Um den Hohlraum zu ermitteln, zählt man 100 Körner ab, legt sie auf die Narbenseite, nimmt sie dann einzeln mit der rechten Hand auf und drückt leicht mit dem Daumennagel der linken Hand auf die Mitte der Rückseite des Kornes. War der Keimling bis zu dieser Stelle vorgedrungen, so bricht der Nagel leicht in den Hohlraum ein. Die Zahl derartiger Körner wird ermittelt unter Wiederholung der Probe mit einem zweiten Hundert der Körner. b) Hauptuntersuchung: In zweifelhaften Fällen geht man so vor, daß man 100 Körner in lauwarmem Wasser über Nacht einweicht. Danach schneidet man die herausgenommenen Körner mit einem scharfen Messer von der Rücken- nach der Narbenseite hin durch, wobei der Hohlraum deutlich zutage tritt. Danach wird die Größe des Hohlraumes festgestellt.

Zum Kapitel: Malzkaffeefälschungen nehmen auch Th. Merl und M. Fraitzl[4]) Stellung. Sie weisen zunächst darauf hin, daß als wesentlichste Fälschung das Unterschieben von nicht genügend gekeimtem Malz- oder von Gerstenkaffee anzusehen ist. Daneben ist jedoch auch das sog. „Treiben" der Kornfrucht zu beanstanden, das dann vorliegt, wenn zwar die anatomische Beschaffenheit des Malzes den Anforderungen hinsichtlich der Keimlänge genügt, die Auflösung aber nur unvollkommen ist. Ein derartig getriebener Malzkaffee zeigt wohl die vorgeschriebene Blattkeimlänge, aber einen unzureichenden Maltolgehalt. Eine derartige Ware zeigte z. B. nur 1,3 *mg* Maltolgehalt,

[1]) Chem. Ztg. **57**, 396 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 301 (1933). — [3]) Chem. Ztg. **57**, 396 (1933). — [4]) Deutsche Nahrungsm.-Rundschau Nr. 10, 74 (1933).

gleichzeitig war der Körnerinhalt nicht dunkel, krystallinisch, sondern hellfarbig, mehlig. Alles deutete auf ungenügende Röstung und Auflösung. Neben ungenügender Keimung und Auflösung spielt auch die ungenügende Röstung allein als Verfälschung eine wichtige Rolle. Auch bei der Feststellung des Röstgrades ist die Maltolbestimmung von Bedeutung. Die Verfasser geben für die Ermittlung von Malzkaffeefälschungen schließlich folgendes Schema:

a) genügende Blattkeimlänge + genügende Maltolzahl = Normalware,

b) ungenügende Blattkeimlänge + ungenügende Maltolzahl = anormale Ware, infolge ungenügender Mälzung,

c) genügende Blattkeimlänge + ungenügende Maltolzahl = anormale Ware, infolge von getriebener Gerste oder von nicht ausreichender Röstung oder infolge beider Mängel.

Die Verfasser heben weiter hervor, daß es zweckmäßig ist, bei kandiertem Malzkaffee, der ja nach der Kaffee-Ersatzverordnung vom 10. 5. 1930 2% abwaschbare Stoffe aufweisen muß, diese Menge zu kontrollieren.

Mit der Bestimmung der Chlorogensäure in rohem und geröstetem Kaffee hat sich C. Griebel[1]) befaßt. Er hebt hervor, daß er die Befunde von W. Hoepfner[2]), nach denen durch 1stündige Vorbehandlung von Rohkaffee mit Wasserdampf bei 1—3 at die Chlorogensäure zu Kaffeesäure und Chinasäure abgebaut wird, nicht bestätigen konnte. Bei den mitgeteilten Versuchen wurden die Hoepfnerschen Methoden angewendet mit der Abweichung, daß die Entfettung mit Petroläther erfolgte und die Farbmessung mit Hilfe des Leitzschen Absolutcolorimeters[3]) (Eintauchspektralphotometer) vorgenommen wurde. Beim Fehlen eines geeigneten Colorimeters oder Spektralphotometers kann man auch durch Alkalispaltung die Chlorogensäure ausreichend genau nach folgendem, von Griebel vorgeschlagenen Verfahren bestimmen: 2 *g* Kaffee werden mit Petroläther entfettet, hierauf in einem 200 *ccm*-Kolben zunächst mit 40 *ccm* und dann noch einmal mit 20 *ccm* Wasser je 15 Minuten über kleiner Flamme gekocht. Man ergänzt auf 100 *ccm*, filtriert und verdampft 50 *ccm* des Filtrats. Den Rückstand nimmt man mit 1 *ccm* Wasser auf, setzt zur Spaltung 0,5 *ccm* 32%ige Natronlauge zu, rührt mit einem kleinen Glasstäbchen um bis zur restlosen Lösung und läßt dann noch 15 Minuten stehen. Danach säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt dreimal mit dem vierfachen Volumen Äther aus und trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat (Nachwaschen des Natriumsulfats notwendig). Die Ätherlösung wird in einem Kolben verdunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und dann in heißem Wasser gelöst. Darauf titriert man mittels 0,1 n-Natronlauge bis zum Neutralpunkt unter Verwendung von Lackmuspapier als Indikator. 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge = 0,018 *g* Kaffeesäure.

---

[1]) Chem. Ztg. **57**, 353 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 432 (1933). — [3]) Siehe diese Ztschrft. **94**, 170 (1933).

Sehr eingehend haben sich W. Plücker und W. Keilholz[1]) mit der Bestimmung von Chlorogensäure und Kaffeesäure befaßt. Sie führen ein verbessertes Verfahren an, das weiter unten beschrieben wird. Mit Hilfe dieser Methode wurde festgestellt, daß Chlorogensäure schon durch längeres Kochen einer wäßrigen Lösung abgebaut wird. Die Chlorogensäure kommt anscheinend in zwei, durch ihr Drehungsvermögen unterscheidbaren Formen vor, von denen die eine eine spezifische Drehung von $-35{,}45^0$, die andere Form eine solche von $-47{,}90^0$ aufweist. Weiter wurde festgestellt, daß durch das Lendrichverfahren Chlorogensäure abgebaut wird, was sowohl chemisch wie auch polarimetrisch bewiesen werden konnte, allerdings scheinen sich die verschiedenen Sorten verschieden zu verhalten; so konnte bei einem Cucuta-Kaffee auch kein Abbau beobachtet werden. Kaffeesäure konnte bei dem Abbau, wenn überhaupt, so nur in minimalen Mengen nachgewiesen werden, was die Annahme Lendrichs, daß Chlorogensäure in Chinasäure und Kaffeesäure gespalten wird, fraglich erscheinen läßt, da auch das Abbauprodukt der Kaffeesäure, das Dioxystyrol, nicht nachzuweisen war. Die Verfasser bestimmen die Chlorogensäure A aus dem Bleiniederschlag, B aus dem Bleisulfat, C_1 aus der Titration, C_2 aus dem Trockenrückstand, C_3 aus dem Gewicht der Kaffeesäure und C_4 durch Titration der Kaffeesäure. Das Bestimmungsverfahren gestaltet sich bei unbearbeitetem Rohkaffee wie folgt: 100 *g* fein geschroteten Kaffees werden 12 Stunden mit Petroläther nach Soxhlet entfettet. Den Rückstand trocknet man an der Luft (1 Tag lang). 25 *g* des entfetteten Kaffees werden 1 Stunde mit 300 *ccm* 80%igem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbad extrahiert; das Auskochen wird nach Dekantieren des Extrakts noch dreimal mit einer neuen Menge (300 *ccm*) Alkohol wiederholt, und zwar das zweite Mal 2 Stunden, das dritte und vierte Mal je 3 Stunden lang. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden zur Entfernung der Citronensäure und Phosphorsäure mit 5 *ccm* gesättigter wäßriger Bariumacetatlösung und Kieselgur versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wird abgenutscht, mit 80%igem Alkohol ausgewaschen und der Alkohol bis auf ein Volumen von 100 *ccm* abdestilliert. Diese Menge bringt man noch warm in einen 250 *ccm*-Meßkolben, dann spült man mit Wasser nach und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf. 10 *ccm* des klaren Filtrats entsprechen 1 *g* Rohkaffee. Für die gleich zu beschreibenden Methoden A, B und C wurden 10, 10 und 100 *ccm* Filtrat verwendet. Notwendig ist, vor Weiterverarbeitung des Filtrats die bei der späteren Fällung von Chlorogensäure mit Bleiacetat freiwerdende Essigsäuremenge zu ermitteln. Diese Feststellung wurde in 20 *ccm* des Filtrats potentiometrisch mittels Chinhydrons getroffen. A. Bestimmung der Chlorogensäure aus dem Bleiniederschlag: 10 *ccm* Filtrat (s. o.) wurden mit 1 *ccm* frisch filtrierter 25%iger Bleiacetatlösung und der für diese Menge notwendigen Laugemenge versetzt. Man läßt bedeckt über Nacht stehen, saugt dann durch einen Porzellansintertiegel ab, wäscht dreimal mit Wasser unter Auf-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 200 (1933).

wirbeln des Niederschlages und unter Vermeidung des Trockensaugens. Man trocknet bei 105° bis zur Gewichtskonstanz. Der Bleiniederschlag, mit dem Faktor 0,5208 multipliziert, ergibt die Chlorogensäure (Chlorogensäure + $\frac{1}{2}H_2O$). B. Aus dem Bleisulfat: 10 *ccm* werden zunächst wie bei A mit Bleiacetat und Lauge versetzt; nach dem Stehen über Nacht wird durch ein Papierfilter filtriert, dreimal mit Wasser gewaschen (trübe Filtrate zurückgeben) und der Rückstand schließlich mit heißer Salpetersäure zur Lösung gebracht. Das Filter wird mit Wasser ausgewaschen. Die salpetersaure Lösung samt Waschwasser wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit etwas Salpetersäure und einigen *ccm* konz. Schwefelsäure aufgenommen und erhitzt. Wenn längere Zeit weiße Nebel sichtbar sind, läßt man erkalten, verdünnt mit etwas Wasser und bestimmt das ausgeschiedene Bleisulfat in der üblichen Weise (Vortrocknen bei 105°, Glühen mittels Glühschälchens über dem Teclubrenner). Die gewogene Menge Bleisulfat, multipliziert mit dem Faktor 0,7564, ergibt die Chlorogensäuremenge in den angewendeten *ccm*. C. Für die Bestimmung der Chlorogensäure aus Titration, Trockenrückstand und als Kaffeesäure werden 100 *ccm* Filtrat mit 10 *ccm* Bleiacetatlösung (25%ig) und der zur Neutralisation der Essigsäure notwendigen Menge Lauge versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wird durch ein Papierfilter (16 *cm* Durchmesser) filtriert. Nach dem Auswaschen (fünfmal) spült man den Rückstand mit wenig Wasser in einen 300 *ccm*-Kolben. Man schüttelt dann kräftig durch, bis der Niederschlag fein verteilt ist. Unter öfterem Schütteln leitet man nunmehr Schwefelwasserstoff und anschließend Leuchtgas, welches durch Natronlauge (10%ig), konz. Schwefelsäure und feste Natriumhydroxydpastillen gereinigt wird, hindurch. Das abströmende Leuchtgas wird in einem Bunsenbrenner verbrannt. Sobald das Gas frei von Schwefelwasserstoff ist, was man bei gelöschter Flamme mittels Bleiacetatpapiers feststellt, wird die Gaszufuhr unterbrochen, die Lösung filtriert und der Rückstand dreimal ausgewaschen. Klares Filtrat und Waschwässer werden in einem 250 *ccm*-Meßkolben zur Marke aufgefüllt (Lösung X).

C_1. Zur Bestimmung der Chlorogensäure durch Titration werden 75 *ccm* der Lösung X elektrometrisch bei 19° titriert. Die verbrauchte Menge 0,1 n-Natronlauge, mit dem Faktor 40 multipliziert, ergibt die Chlorogensäuremenge.

C_2. Zur Bestimmung der Chlorogensäure aus dem Trockenrückstand werden 50 *ccm* der Lösung X eingedampft und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Faktor 1,094.

C_3. Zur Bestimmung der Chlorogensäure aus dem Gewicht der Kaffeesäure werden 50 *ccm* der Lösung X bei genau 20° ½ Stunde temperiert, dann mit 12 *ccm* 30%iger Kalilauge versetzt und nunmehr 1 Stunde auf 20° gehalten. Man kühlt hierauf unter der Wasserleitung und setzt tropfenweise 5 *ccm* Schwefelsäure (1 + 2) zu. Man schüttelt nun bei einem Gesamtvolumen der wäßrigen Lösung von 100 *ccm* mit 50 *ccm* und dann viermal mit 25 *ccm* reinem Äther aus, wäscht die Äther-

lösung mit Wasser und destilliert den Äther über 20 *ccm* Wasser ab. In der wäßrigen Lösung wird der Trockenrückstand wie oben ermittelt. Trockenrückstand $\times$ 3.145 = Chlorogensäure.

C_4. Zur Bestimmung der Chlorogensäure aus der Titration der Kaffeesäure wird der Rückstand von C_3 bei 18° potentiometrisch titriert. Die Chlorogensäuremenge erhält man durch Multiplikation der verbrauchten *ccm* 0,1 n-Lösung mit dem Faktor 58,82.

Die Prüfung auf Kaffeesäure wurde in der Weise vorgenommen, daß 10 *ccm* der Lösung X mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure, einer Messerspitze Harnstoff und einigen Tropfen konz. Natriumnitritlösung versetzt wurden. Bei Anwesenheit von Kaffeesäure tritt nach 5 Minuten eine tiefrote Färbung auf.

Die Verfasser sind mit der weiteren Aufklärung der Angelegenheit beschäftigt. Auch W. Hoepfner[1]) berichtet über den Chlorogensäuregehalt von rohem und geröstetem Kaffee. Er fand in ungeröstetem Kaffee 6,3—7,7%, in geröstetem Kaffee 3,2—4,5% davon, und zwar liegt die Chlorogensäure in den rohen Bohnen als chlorogensaures Kali-Kaffein und als chlorogensaures Kalium vor. Bei der Röstung wird chlorogensaures Kalium zuerst zerstört.

Mit der Bestimmung des Inulins und des Lävulosins, besonders im Hinblick auf die Analyse der Kaffeesurrogate, hat sich C. I. Kruisheer[2]) befaßt. Es wird festgestellt, daß Inulin bei einer Clerget-Inversion innerhalb 10 Minuten bei 68—70° vollständig zu Fructose gespalten wird. Sofern sonstige Fructosequellen fehlen, kann der Inulingehalt durch die Fructosebestimmung nach Inversion ermittelt werden. Ferner wurde gefunden, daß Inulin stets von etwa 10% gebundener Glucose begleitet ist. Das technische Trocknen der Zichorienwurzeln hat eine Spaltung des Inulins, das Rösten die Bildung von Lävulosin im Gefolge. Beim Rösten wird ein Teil der gebildeten Fructose zerstört, jedoch überwiegt die Fructose immer noch die Glucose. Es wurde auch eine kräftige Bildung von Oxymethylfurfurol neben sehr wenig Furfurol beobachtet. Der Nachweis der inulinhaltigen Zichorie in Kaffee oder Kaffee-Ersatzstoffen wird dadurch erleichtert, daß Kaffee und die anderen Kaffee-Ersatzstoffe frei von Fructose sind. Das Vorkommen von Lävulosin in Kaffeeprodukten verrät die Anwesenheit von geröstetem Zucker. Der Verfasser hat sich weiter mit der Caramelbildung befaßt. A. Gelis[3]) und A. Pictet[4]) und Mitarbeiter nehmen an, daß bei der Caramelbildung Saccharose in Glucose und ein Fructoseanhydrid (Lävulosan) gespalten wird; bei weiterer Erhitzung soll sich unter Wasserverlust Glucoseanhydrid bilden, das dann bei 185—190° mit dem Lävulosan unter Bildung von Isosaccharosan zusammentritt. Aus dem Isosaccharosan soll dann weiter Caramelan ($C_{24}H_{36}O_{18}$ oder $2\,C_{12}H_{22}O_{11} - 4\,H_2O$) und später Caramelin ($C_{36}H_{50}O_{25}$ oder $3\,C_{12}H_{22}O_{11} - 8\,H_2O$) entstehen. Kruisheer

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 238 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 275 (1933). — [3]) Compt. rend. **48**, 1062 (1859). — [4]) Helv. Chimica Acta **7**, 703, 708 (1924).

hält diese Auffassungen für unhaltbar, da er das Isosaccharosan als eine Mischung mehrerer Stoffe u. a. von Lävulosin und Glycosin identifizieren konnte.

Der Verfasser hat ferner im Laufe seiner Untersuchungen folgende Methode zur Bestimmung von Oxymethylfurfurol neben Furfurol ausgearbeitet: Der wäßrige Auszug einer Substanzmenge wird nach J. Fiehe und W. Kordatzki[1]) wiederholt mit Äther perforiert. Der ätherischen Lösung setzt man die gleiche Menge Petroläther und 10 *g* wasserfreies Natriumsulfat zu. Nach 24 Stunden wird das Filtrat eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen (20 *ccm*), die Lösung durch ein kleines Filter filtriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Aus der Lösung entfernt man mittels Wasserdampfdestillation das Furfurol, wobei das Volumen der Lösung auf 20 *ccm* gehalten wird. Das Destillat (300 *ccm*) versetzt man mit etwa doppelt soviel Phloroglucin, als Furfurol zu erwarten ist. Das Phloroglucin löst man vorher in 100 *ccm* starker Salzsäure (D 1,19). Das Phloroglucid wird am nächsten Tag in üblicher Weise bestimmt. Die im Destillationskolben befindliche Lösung wird zur Ausfällung des Oxymethylfurfurols, gegebenenfalls nach Filtration, mit einer Lösung von 0,5 *g* Phloroglucin in 80 *ccm* 16%iger Salzsäure versetzt und nach Fiehe und Kordatzki weiter behandelt.

Mit der Kaffein- und Extraktbestimmung im Kaffee hat sich E. Helberg[2]) befaßt. In sehr eingehenden Untersuchungen hat der Verfasser die Kaffeinbestimmungsmethoden von A. Juckenack, A. Hilger und K. Wimmer[3]), K. Lendrich und F. E. Nottbohm[4]), sowie H. Fendler und W. Stüber[4]) einer Nachprüfung unterzogen. Der Verfasser hält die Werte nach der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer für unbrauchbar, da sie viel zu hoch sind. Erst wenn der Stickstoff im Rohkaffein bestimmt und auf Kaffein umgerechnet wird, erhält man richtige Zahlen. Bei den beiden anderen Methoden stimmen die Kaffeingehalte mit den aus dem Stickstoff berechneten Zahlen genügend überein. Berechnet man bei allen drei Methoden das Kaffein aus dem Stickstoff, so stimmen die drei Methoden befriedigend überein. Der Verfasser beschreibt ein neues Verfahren, das gestattet, das Kaffein und den wäßrigen Extrakt gleichzeitig und schnell zu ermitteln. Das Verfahren ist sowohl bei rohem, wie auch geröstetem, natürlichem und kaffeinfreiem Kaffee anwendbar. Die Methode beruht in der Hauptsache auf der Extraktion der aus dem wäßrigen Kaffeauszug durch Verreiben mit Kalk und Quarzsand hergestellten Masse mit Chloroform. Die Werte stimmen mit denjenigen der Methode Juckenack-Hilger-Wimmer überein, sofern bei der letzten Methode mindestens 10 Stunden extrahiert wird. Nachstehend die Arbeitsweise: 20 *g* des fein gemahlenen Kaffees werden in einem tarierten Erlenmeyer-Literkolben mit 400 *ccm*

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 254 (1930). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **24**, 54 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **61**, 45 (1931); vergl. auch diese Ztschrft. **88**, 295 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 394 (1927).

Wasser 10 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen ergänzt man den Kolbeninhalt auf 420 *g* und filtriert dann durch ein Faltenfilter. 50 *ccm* des Filtrats (= 2,5 Kaffee) werden zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird 3 Stunden im Wassertrockenschrank getrocknet und nach dem Erkalten zur Wägung gebracht. — Für die Kaffeinbestimmung werden 300 *ccm* des Filtrats (= 15 *g* Kaffee) in tarierter Porzellanschale zunächst auf dem Drahtnetz zur Hälfte, dann auf dem Wasserbad bis zum Gewicht des Schaleninhaltes von 10 *g* (nach dem Erkalten) eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 *g* einer Calciumcarbonat-Calciumhydroxyd-Mischung (98 *g* $CaCO_3$ pulverisiert + 2 *g* $Ca(OH)_2$ pulverisiert) zu einer homogenen Paste verrieben. Dann setzt man etwa 70 *g* Quarzsand zu und verreibt weiter zu einem gleichmäßig feuchten Pulver, das man in einen 350 *ccm* fassenden Kolben bringt und dort mit 150 *ccm* Chloroform kräftig schüttelt. Nach kurzem Absetzen gießt man die klare Chloroformlösung des Kaffeins ab. 125 *ccm* dieser Lösung werden in einem 200 *ccm*-Kjeldahlkolben vom Lösungsmittel befreit (Bimssteinzusatz). Der Rückstand wird mit 2 *g* einer Mischung (1:1) von Kaliumsulfat und Kupfersulfat, 10 *ccm* Wasser und schließlich 10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und nach Kjeldahl verbrannt. Der Stickstoffgehalt wird hier wie üblich bestimmt. 1 *ccm* verbrauchte 0,1 n-Schwefelsäure entspricht 4,853 *mg* Kaffein. Die Extraktgehalte nach der neuen Methode sind 0,02—0,94% höher als die Werte aus dem nach dem Schweizer Lebensmittelbuch ausgeführten Verfahren.

Nach H. Hawley[1]) kann die Kaffee-Extraktbestimmung dadurch abgekürzt werden, daß man 2 *g* gepulverten Kaffee am Rückflußkühler mit 100 *ccm* Wasser 20 Minuten kocht, nach dem Abkühlen filtriert und in 20 *ccm* durch Eindampfen und Trocknen das Extrakt ermittelt.

Zum Nachweis von gebranntem Kaffee, der mittels Mineralölen glasiert worden ist, empfiehlt J. Ruffy[2]) folgende Methode: Man behandelt den nicht gemahlenen Kaffee zweimal je 2 Minuten lang mit 50 *ccm* bei 40° siedendem Petroläther, filtriert durch ein trocknes Filter, destilliert den Äther ab und bringt den Rückstand mit wenig Petroläther in einen kleinen Erlenmeyerkolben (20 *ccm*). Nach dem Vertreiben des Petroläthers setzt man 2 *ccm* alkoholische Kalilauge zu und verseift auf dem Wasserbad ½ Stunde lang. Der Alkohol wird dann wieder vertrieben und der Rückstand unter schwachem Erwärmen in Methylalkohol gelöst. Man schüttelt diese Lösung dann in einem Scheidetrichter mit 15 *ccm* Petroläther aus, wäscht die Petrolätherschicht mit 50%igem Methylalkohol und filtriert sie dann durch ein trocknes Filter in einen tarierten Erlenmeyerkolben. Die Extraktion wird ein zweites Mal wiederholt. Der nach dem Verdunsten des Petroläthers verbleibende Rückstand wird ½ Stunde bei 105° getrocknet. Der Verfasser hält einen gerösteten Kaffee dann für mit Mineralöl glasiert, wenn nach der be-

[1]) Analyst 58, 222 (1933). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 24, 243 (1933).

schriebenen Methode mehr als 0,1% Rückstand gefunden wird. Quantitativ läßt sich die zugesetzte Mineralölmenge nur annähernd angeben.
R. Strohecker.

Untersuchung von Kakao und Kakaoprodukten. Über die Vereinheitlichung von Untersuchungsmethoden für Kakaoerzeugnisse hat Fr. Härtel[1]) auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Lebensmittelchemiker in Eisenach berichtet. Eine Kommission von Vertretern des Verbandes deutscher Schokoladefabrikanten einerseits und Vertretern der Lebensmittelkontrolle andererseits schlägt für die Untersuchung der Kakaoerzeugnisse eine Aufstellung vor, an die man sich bei den Prüfungen halten soll. Die unter a) angeführten Bestimmungen sind regelmäßig auszuführen, während die unter b) angegebenen Methoden nur in Verdachtsfällen auszuführen sind. Nachstehend die Aufstellung:

1. Kakaomasse.

a) Wasser, Fett, Refraktion des Fettes, Reibeprobe des Fettes (s.w.u.), Jodzahl des Fettes, Verhalten unter der Quarzlampe, Mikroskopische Untersuchung.

b) Schmelzpunkt, Jodzahl der festen Fettsäuren, Rohfaser, Mineralstoffe, Alkalität der Asche und Phosphorsäure.

2. Kakaopulver.

a) Wasser, Fett, Refraktion des Fettes, Asche, Sand, Verhalten unter der Quarzlampe, Mikroskopische Untersuchung.

b) Rohfaser, Alkalität im löslichen und unlöslichen Anteil der Asche, sowie Phosphorsäurebestimmung im löslichen und unlöslichen Teil der Asche.

3. Kakaobutter.

a) Refraktion, Schmelzpunkt und Reibeprobe des Fettes, sowie Jodzahl, Säuregrad, Verhalten unter der Quarzlampe.

b) Jodzahl der festen Fettsäuren, Verseifungszahl, Reichert-Meißlzahl, Polenskezahl, Schwefelsäureprobe nach Aufrecht.

4. Überzugsmasse und Schokolade.

a) Wasser, Fett, Refraktion des Fettes, Verhalten unter der Quarzlampe, Zucker, Mikroskopische Untersuchung.

b) Jodzahl des Fettes; Jodzahl der festen Fettsäuren, Rohfaser, Mineralstoffe, Kalkgehalt der Mineralstoffe.

5. Milchschokolade.

a) Wasser, Fett, Refraktion des Fettes, Reichert-Meißlzahl, Verhalten unter der Quarzlampe, Milchfett (berechnet), Casein, Mikroskopische Untersuchung.

b) Polenskezahl, Jodzahl der festen Fettsäuren, Milchzucker, Zucker, Rohfaser.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 251 (1933).

6. Nußschokolade und andere Zusatzschokoladen.

a) Bei gewöhnlicher Schokolade und Milchschokolade wird die Untersuchung nach Entfernung der Nüsse wie bei Schokolade, bezw. wie bei Milchschokolade vorgenommen.

7. Pralinen.

a) Die Überzugsmasse ist möglichst sauber von dem Inhalt zu trennen und als solche zu untersuchen.

Bezüglich der einzelnen Bestimmungen macht Fr. Härtel folgende Vorschläge:

Die Fettbestimmung soll nach Soxhlet oder mittels einer Filternutsche G_4 (Plattendurchmesser 40 *mm*, Höhe über der Platte 65 *mm*, Abflußrohrlänge 135 *mm*) von Schott und Gen. und unter Verwendung von Petroläther (50—60°) ausgeführt werden. Wasser wird in der üblichen Weise durch Verreiben mit Sand und Trocknen bei 100° ermittelt. Reibeprobe und Schmelzpunkt bestimmt man nach H. Fincke[1]), die Jodzahl nach H. P. Kaufmann[2]), Refraktion, Asche, Alkalität, Reichert-Meißl- und Polenskezahl in der üblichen Weise. Die Bestimmung der Jodzahl der festen Fettsäuren wird noch bekanntgegeben. Zucker soll man zunächst nach P. Hasse und Elisabeth Bake[3]), Zucker und Milchzucker in Milchschokolade und Casein vorläufig nach Fr. Härtel und F. Jaeger[4]) bestimmen. Für die Berechnung des Milchfettes gibt der Verfasser folgende Formel: $\frac{\text{Fett. R.M.Z}}{30}$. Für die mikroskopische Untersuchung auf Schalengehalt wird Aufhellung mit Javellescher Lauge oder das Färbeverfahren mit Tusche oder dasjenige nach Huß empfohlen. Bei Milchschokoladen müssen die Produkte: Milchfettgehalt × 4 und Caseingehalt × 4,6 gleich sein. Überwiegt der Caseinwert, so deutet dies auf Magermilchzusatz. Härtel fordert zum Schluß die Fachgenossen auf, Abänderungsvorschläge zu machen.

Eine schnelle konduktometrische Methode zum Nachweis chemischer Präparierungen des Kakaopulvers haben V. Novák und K. Šandera[5]) ausgearbeitet. Sie empfehlen zum Nachweis der zum Aufschließen verwendeten Stoffe wie Kaliumcarbonat, Magnesiumcarbonat usw. die Bestimmung der Leitfähigkeit eines aus 2,5 *g* Kakao durch Auffüllen auf 100 *ccm* und Filtrieren hergestellten Auszuges. Normaler Kakao wies eine Leitfähigkeit von 100 Ohm $^{-1}$ *cm* $^{-1}$. 10^5 auf. Die oben genannten Zusätze erhöhen die Leitfähigkeit.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Theobromin hat N. S. Gorjainowa[6]) empfohlen. 6—8 *g* Kakao, bezw. 10—12 *g* Kakaoschalen werden danach in fein vermahlenem und entöltem Zustand mit 20—30 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Schwefelsäure versetzt. Hierauf setzt man

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 243 (1930). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 472 (1928). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **65**, 432 (1924/25). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **44**, 301 (1922). — [5]) Chem. Obzor **8**, 49 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3644 (1933). — [6]) Chem. pharm. Ind. (russ.) 1932, S. 227; durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3338 (1933).

5—10 *g* Magnesiumoxyd zu und dickt ein. Der Rückstand wird dann in einer Stöpselflasche mit 100 *ccm* Chloroform, das 10 *g* reines Phenol enthält, übergossen und 2 Stunden sich selbst überlassen. 75 *ccm* des Filtrats werden eingedampft, indem man wiederholt Chloroform zusetzt, um das Phenol zu vertreiben. Zurück bleibt hierbei das Theobromin, das nach dem Auswaschen mit Petroläther und anschließend mit Alkohol getrocknet und gewogen wird. 0,15—0,2 *g* der gewogenen Substanz werden in 20 *ccm* 5%igem Ammoniak gelöst, mit 25—30 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt; die Mischung wird auf 4—5 *ccm* eingedampft. Man säuert dann mit Essigsäure an und filtriert nach 20 bis 30 Minuten den Niederschlag ab. Man löst ihn wieder in Salpetersäure und titriert das Silber nach Volhard. — Im Diuretin bestimmt man das Theobromin, indem man 0,2 *g* Diuretin mit Salmiak mischt, anfeuchtet und wieder eindampft, wobei eine Spaltung in Theobromin, Salicylsäure, Kochsalz und Ammoniak platzgreift. Durch Überleiten von 180° warmer Luft wird die Salicylsäure vertrieben. Aus dem Rückstand wird das Theobromin mittels phenolhaltigen Chloroforms extrahiert und in oben beschriebener Weise weiterbehandelt.

Mit der Bestimmung der Zuckerarten in glucosehaltigen Schokoladen hat sich J. Fitelson[1]) befaßt. Glucose läßt sich nach diesen Untersuchungen neben Lactose und Saccharose durch Kochen mit C. Barfoeds Reagens[2]) (67 *g* Kupferacetat + 10 *ccm* Eisessig im *l*) nachweisen. Es entsteht rotes Cu_2O. Noch 0,4 *mg* Glucose sind neben höchstens 20 *mg* Disacchariden zu erkennen. Quantitativ bestimmt man die Saccharose zweckmäßig polarimetrisch. Glucose wird aus dem Kupferreduktionswert nach Abzug des Reduktionswertes für Milchzucker und der Korrektur für Saccharose ermittelt. Den Milchzucker erhält man aus der Kupferreduktion nach Hefevergärung, wobei eine fast konstante Korrektur von 0,35% abzuziehen ist. Die Vergärung erfolgt in der Weise, daß man 10 *g* Schokolade und 2 *g* Hefe anwendet und über Nacht bei 35° stehenläßt.

Gleichfalls mit der Bestimmung von Lactose und Saccharose, und zwar in Milchschokolade haben sich A. Rinck und H. Müller[3]) befaßt. Sie haben die von A. Rinck und E. Kaempf[4]) angegebene Arbeitsweise dahin abgeändert, daß sie beim Auswaschen des entfetteten Rückstandes statt Äther eine Mischung von Äther und Chloroform benutzen und namentlich dadurch, daß sie die Menge des Bleiessigs beim Klären verringern (statt 10 *ccm* nur 4), dementsprechend werden gleichzeitig statt 29,7 35,7 *ccm* Wasser zugesetzt.

Im übrigen verfährt man ganz so wie Rinck und Kaempf. Zur Berechnung empfehlen die Verfasser die zweite von Rinck[5]) angegebene Methode und geben für die Umrechnung der beobachteten Drehungen auf die Nullpunktsdrehung usw. ausführliche Tabellen an.

---

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **15**, 618 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 525 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **12**, 27 (1873). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 626 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 67 (1931). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 224 (1934).

Mit der Bestimmung des Feinheitsgrades von gemahlener Schokolade mit Hilfe von mikroskopischen und Geschmacksprüfungsmethoden hat sich H. M. Mason[1]) befaßt. Zur mikroskopischen Prüfung stellt der Verfasser zwei Suspensionen der Substanz, und zwar eine in Mineralöl und eine in Wasser her. Im ersten Fall werden in einem Reagensglas 0,5 *g* Schokolade mit 0,1 *g* Lycopodium und etwa 10 *ccm* farblosem Mineralöl gemischt, indem man das Glas mit einem Kork verschließt, etwas anwärmt, um die Kakaobutter zum Schmelzen zu bringen, und so lange schüttelt, bis gleichmäßige Mischung eingetreten ist. Mitunter verteilt sich die Schokolade nicht restlos; in diesem Fall schüttelt man vor Zusatz des Mineralöles mit 1 *ccm* Petroläther. Die wäßrige Suspension wird in der Weise bereitet, daß man 2,5 *g* Schokolade in einem Reagensrohr zunächst entfettet. Dann setzt man 0,1 *g* Lycopodium zu und schüttelt mit 8 *ccm* Wasser, das 2 Tropfen einer 2 n-Natronlauge enthält. Das Entfetten wird in der Weise bewerkstelligt, daß man mit Trichloräthylen und Äther nacheinander behandelt und nach jeder Behandlung zentrifugiert und dekantiert. Hierauf werden die Suspensionen mikroskopisch ausgezählt. Dabei werden Zucker- und Kakaoteilchen von bestimmter Größe und die Lycopodiumsporen in etwa 40, bezw. 10 Feldern der Anzahl nach bestimmt. Gezählt werden u. a. die Teilchen, die 100 μ, 100—50 μ, 50—25 μ, 25—10 μ, 10—5 μ und weniger als 5 μ groß sind. Für die Größe der Zuckerteile in Schokolade gibt Mason folgende Tabelle an.

Zuckerteile in 1 *mg* Schokolade:

Teilchengröße	Grobe Schokolade	Mittelfeine Schokolade	Feine Schokolade	Sehr feine Schokolade
100 μ	40	—	—	—
100—50 μ	720	230	25	—
50—25 μ	9 130	8 050	4 530	1 880
25—10 μ	—	66 200	66 900	45 600
10—5 μ	—	124 500	100 900	95 600
weniger als 5 μ	—	448 000	360 000	147 000

Aus den mikroskopischen Prüfungen berechnet der Verfasser eine Mikrozahl nach der Formel

$$\text{Mikrozahl} = 56\,n_1 + 7\,n_2 + n_3,$$

in der n_1 = Anzahl der Teilchen, die $< 100\,\mu$ groß sind, auf 100000 Teile berechnet

n_2 = Anzahl der Teilchen, die $< 50\,\mu$ groß sind, auf 100000 Teile berechnet

n_3 = Anzahl der Teilchen, die $< 25\,\mu$ groß sind, auf 100000 Teile berechnet

[1]) Analyst 58, 440 (1933).

Die Mikrozahl soll sich besonders für technische Zwecke eignen. Geschmacksprüfungen, die von 15 Personen ausgeführt wurden, lieferten gute Übereinstimmung mit den Mikrozahlen. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, sowie die ihnen chemisch und technisch nahestehenden Stoffe. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. RM. 78.—.

Nach 8 Jahren liegt wieder eine neue Auflage dieses so viel benutzten Buches vor. Sie ist um rund 200 Seiten erweitert und bringt dementsprechend eine Fülle neuer Vorschriften, die in den letzten Jahren ausgearbeitet wurden. Dem Herausgeber haben mehrere Fachgenossen helfend zur Seite gestanden. Es ist dadurch sichergestellt, daß alle Angaben von Spezialisten der betreffenden Gebiete stammen oder doch zum mindesten von ihnen durchgesehen sind. Die Anordnung des ganzen Werkes ist die alte, bewährte geblieben. Wir gehen auf Einzelheiten nicht ein und begnügen uns mit der Feststellung, daß wir überall, wo wir diese neue Auflage schon benutzten, von ihrer Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit voll befriedigt waren.

Oskar Kausch, Handbuch der Acetylcellulosen. Verlag von J. F. Lehmann, München 1933. Preis geb. RM. 22.—.

Nachdem die Acetylcellulosen im Laufe der letzten Jahre an vielen Stellen Eingang in die Technik gefunden haben, ist die vorliegende Zusammenstellung über die Herstellungsverfahren, die Eigenschaften und die Verwendung derselben an Hand von etwa 1300 Auszügen aus der Patentliteratur sehr willkommen. Das Buch ist mit der Sorgfalt bearbeitet, die man bei seinem Verfasser gewohnt ist. Es enthält ein ausführliches Literaturverzeichnis, sowie auch eine Übersicht, in der die Patente nach den verschiedenen Verwendungszwecken geordnet sind.

L. Fresenius.

Über den chemischen Aufbau des Rotbuchenholzes haben R. Runkel und G. Lange[1]) eingehende Untersuchungen angestellt, auf deren interessante Ergebnisse wir nur hinweisen können.

Die für die technische Gewinnung in der Faserstruktur erhaltener reiner Cellulose ausgearbeitete Methode eines milden stufenweisen Aufschlusses der (nur zu Hackspänen zerkleinerten) Substanz durch verdünnte Natronlauge, Zerquetschen der Späne und Behandeln mit Hypochlorit und Chlor kann auch zur analytischen Cellulosebestimmung angewendet werden. K. Fresenius.

[1]) Cellulosechemie **12**, 185 (1931).

Druckfehler-Berichtigung.

Im Heft 3/4 dieses Bandes muß es auf S. 128, Zeile 10 von oben bei der Besprechung des Buches **„Organic Reagents for Metals“** heißen: **„Preis s 1.“** statt Preis £ 1.

Halbmikro-Schnellverfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Magnesiums als $Mg(NH_4)PO_4 . 6\,H_2O$ oder als $Mg(NH_4)AsO_4 . 6\,H_2O$ [1].

Von

L. W. Winkler.

[Eingegangen am 16. Dezember 1933.]

Bestimmung des Magnesiums als Ammoniumphosphathexahydrat. Dieses Verfahren hat der Verfasser schon vor Jahren in Vorschlag gebracht[2]). Das Fällen erfolgte aus heißer Lösung, dann wurde bis zum anderen Tag oder doch einige Stunden lang gewartet und erst nachher konnte das Abseihen des Niederschlags erfolgen. Wie neue Versuche zeigten, läßt sich die Magnesiumbestimmung auch so ausführen, daß heiß gefällt wird, man aber gleich nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch heftiges Schütteln die vollkommene Ausscheidung des Niederschlags anregt. Diese neue Ausführungsform hat den Vorteil, daß das Abseihen des Niederschlags, von dem Hinzufügen des Fällungsmittels an gerechnet, bereits nach einer Viertelstunde erfolgen kann.

Bei den Versuchen kam eine aus reinstem krystallisierten Bittersalz bereitete Lösung zur Anwendung, die in 1000 *ccm* 4,370 *g* $MgSO_4 . 7\,H_2O$ enthielt. — Die Ausführung der Magnesiumbestimmung war die folgende:

In etwa 50 *ccm* fassende Erlenmeyerkölbchen mit auf 1 *cm* verengtem Hals, der in einen schnabelförmigen Ausguß endet und in welchen ein gut eingeschliffener Glasstöpsel paßt, gelangten von der Stammlösung 10,00, 5,00 und 2,00 *ccm* zur Abmessung. Die Lösungsanteile wurden auf 20 *ccm* verdünnt, mit je 0,5 *g* Ammoniumchlorid versetzt und einzeln eben bis zum Aufkochen erhitzt; dann fügte man 1 *ccm* 20%iges Ammoniak und zuletzt 2 *ccm* 10%ige Dinatriumhydrophosphatlösung[3]) hinzu. Der Inhalt der Kölbchen wurde durch Umschwenken einige Male gemengt. Nach 5 Minuten, nachdem der anfänglich flockige

[1]) Die Arbeit von Winkler und die anschließende Arbeit von Dick und Rudner gingen uns nahezu gleichzeitig zu. Die Schriftleitung.

[2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **31**, I, 211 (1918); vergl. diese Ztschrft. **79**, 409 (1930).

[3]) Es wurde „Natrium phosphoricum puriss. kryst. Merck" verwendet.

Niederschlag krystallisch geworden war, wurden die Kölbchen auf 5 Minuten in kaltes Wasser gestellt. Die vollkommen erkalteten Kölbchen wurden nun mit ihren Stöpseln verschlossen und ihr Inhalt während der letzten 5 Minuten öfters kräftig durchgeschüttelt.

Der grobkrystallische Niederschlag wurde jeweils in einen etwa 3 *ccm* fassenden Kelchtrichter auf einem kleinen, entsprechend vorbereiteten Wattebausch gesammelt[1]). Zum Auswaschen des Niederschlags gelangten 10 *ccm* 1%iges Ammoniak zur Anwendung. Die Waschflüssigkeit wurde in etwa 2 *ccm* betragenden Anteilen in das Kölbchen gegeben, gut durchgeschüttelt und die trübe Flüssigkeit in den Kelchtrichter gegossen; eine ganz kleine Federfahne zum Abreiben der Kolbenwandung kam nur nötigenfalls zur Anwendung. Ähnlich war das Verfahren mit dem zum Decken benutzten starken (96%igen) Weingeist (etwa 6 *ccm*). Das 10 Minuten währende Trocknen erfolgte unter Verwendung des Chlorcalciumturmes und der Wasserstrahlpumpe. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das kleine Buch des Verfassers: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium (Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1931) verwiesen [vergl. diese Ztschrft. 85, 154 (1931)].

Die berechneten Mengen $Mg(NH_4)PO_4 . 6\,H_2O$ betrugen der Reihe nach 43,52, 21,76 und 8,70 *mg*. Gefunden wurden die weiter unten angegebenen Mengen. Die Überschriften a und b der Zahlenreihen bedeuten, daß entweder gleich nach dem Trocknen gewogen wurde (a) oder aber, daß das Wägen erst tags darauf erfolgte (b); bis dahin befand sich der Kelchtrichter in einem mit $CaCl_2 . 6\,H_2O$ beschickten Exsiccator.

a	b	a	b	a	b
43,9 *mg*	43,9 *mg*	21,9 *mg*	22,0 *mg*	8,8 *mg*	8,7 *mg*
44,0 „	43,8 „	22,1 „	22,1 „	8,8 „	8,7 „
44,1 „	43,9 „	22,0 „	21,9 „	9,0 „	8,8 „
43,9 „	43,7 „	22,1 „	21,9 „	9,0 „	8,8 „
43,9 „	43,8 „	22,2 „	22,0 „	9,0 „	8,7 „
43,9 „	43,7 „	22,1 „	22,0 „	9,0 „	8,8 „
Mw. . . 43,90 *mg*	43,80 *mg*	22,07 *mg*	21,98 *mg*	8,93 *mg*	8,75 *mg*

[1]) Natürlich kann auch ein Glas- oder Porzellanfiltertiegel verwendet werden. Die vom Verfasser befürwortete Ausführungsform (Kelchtrichter mit Wattebausch) führt zu ebenso genauen Ergebnissen, stellt sich aber etwa 10mal billiger. — Das Wesentliche des Verfahrens ist, daß das Magnesium nicht wie früher als $Mg_2P_2O_7$, sondern als $Mg(NH_4)PO_4 . 6\,H_2O$ zur Bestimmung gelangt.

Wie die Versuche zeigen, ist das Verfahren genau. Der Verbesserungswert beträgt für 50, 30 und 10 *mg* Niederschlag (b) der Reihe nach — 0,3, — 0,2 und — 0,1 *mg*.

Bestimmung des Magnesiums als Ammoniumarsenathexahydrat. Die Bestimmung der Arsensäure als $Mg(NH_4)AsO_4 . 6H_2O$ hat Verfasser schon früher beschrieben[1]). Es soll nun das umgekehrte Verfahren, nämlich die Bestimmung des Magnesiums als Ammoniumarsenat zur Beschreibung gelangen[2]). In diesem Fall wird kalt gefällt, dann wird durch heftiges Schütteln die vollkommene Ausscheidung des Niederschlags bewerkstelligt. Wird alle 5 Minuten durchgeschüttelt, so kann das Abseihen des Niederschlags in einer halben Stunde erfolgen.

In die Erlenmeyerkölbchen gelangten von der Stammlösung wieder 10,00, 5,00 und 2,00 *ccm* zur Abmessung, die auf 20 *ccm* verdünnt wurden. Vom Ammoniumchlorid wurden 0,2 *g*!, vom 20%igen Ammoniak 1 *ccm*, von einer 10%igen Dinatriumhydroarsenatlösung[3]) 2 *ccm* genommen. Es wurde, wie eben gesagt, gearbeitet (kaltes Fällen; fleißiges Schütteln; Wartezeit eine halbe Stunde). Weiterhin wurde wie bei der Bestimmung des Magnesiums als Ammoniumphosphat verfahren (vergl. weiter oben).

Die berechneten Mengen $Mg(NH_4)AsO_4 . 6H_2O$ betrugen der Reihe nach 51,31, 25,65 und 10,26 *mg*. Gefunden wurden folgende Mengen:

a	b	a	b	a	b
51,4 *mg*	51,4 *mg*	25,8 *mg*	25,6 *mg*	10,5 *mg*	10,4 *mg*
51,4 „	51,4 „	25,9 „	25,8 „	10,6 „	10,3 „
51,6 „	51,4 „	26,1 „	26,0 „	10,6 „	10,4 „
51,5 „	51,5 „	25,8 „	25,7 „	10,5 „	10,3 „
51,5 „	51,5 „	25,6 „	25,5 „	10,5 „	10,3 „
51,5 „	51,5 „	25,9 „	25,9 „	10,5 „	10,4 „
Mw. . . 51,48 *mg*	51,45 *mg*	25,85 *mg*	25,75 *mg*	10,53 *mg*	10,35 *mg*

Also auch dieses Verfahren ist genau. Der Verbesserungswert beträgt für Niederschlagsmengen (b) von 50—10 *mg* durchschnittlich — 0,1 *mg*.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **32**, I, 123 (1919); vergl. diese Ztschrft. **70**, 135 (1927).

[2]) Vergl. A. v. Végh, Bestimmung des Magnesiums als Ammoniumarsenat. Dissertation, Budapest 1932.

[3]) Es gelangte „Natrium arsenicicum purum kryst. Merck" zur Anwendung. Nach einer Analyse von A. v. Végh ist die Formel des Salzes: $Na_2HAsO_4 . 7H_2O$.

Bestimmung des Magnesiums neben Calcium. Es wurde untersucht, wie das Ergebnis der Magnesiumbestimmung ausfällt, wenn neben dem Magnesium Calcium vorhanden ist und dieses vorher als Oxalat entfernt wurde, dann die eben beschriebenen Verfahren zur Anwendung gelangten.

Aus der 20 *ccm* betragenden, bekannte Mengen Calcium und Magnesium enthaltenden, mit 0,5 *g* Ammoniumchlorid und 2 *ccm* n-Essigsäure versetzten Lösung wurde das Calcium in der schon früher beschriebenen Weise[1]) in der Siedehitze mit 4 *ccm* 2,5%iger Ammoniumoxalatlösung entfernt. Die durch einen kleinen Wattebausch abgeseihte, mit dem Waschwasser (10 *ccm*) vereinte Flüssigkeit wurde in dem Erlenmeyerkölbchen aufgefangen.

Gelangte das Magnesium als Ammoniumphosphat zur Bestimmung, so wurde die 30—35 *ccm* betragende, 5—1 *mg* Magnesium enthaltende Lösung mit 0,5 *g* Ammoniumchlorid versetzt, eben bis zum Aufkochen erhitzt, dann wurden 2 *ccm* 20%iges Ammoniak und 4 *ccm* 10%ige Dinatriumhydrophosphatlösung hinzugefügt; nun wurde, wie oben beschrieben, verfahren. Es zeigte sich aber, daß in diesem Fall eine Viertelstunde Wartezeit nicht genügt, da die Lösung außer dem Magnesiumsalz störende Fremdstoffe, nämlich Ammoniumacetat und Ammoniumoxalat enthält, wodurch die Abscheidung des Niederschlags sich verzögert. Das Ergebnis war aber richtig, wenn neben fleißigem Schütteln die Wartezeit verdoppelt wurde (anstatt 3mal 5 Minuten, 2mal 5 Minuten und 1mal 20 Minuten). Das Abseihen des Niederschlags erfolgte also, von dem Hinzufügen des Fällungsmittels an gerechnet, in einer halben Stunde. Es möge bemerkt werden, daß der Niederschlag bei sehr kleinen Magnesiummengen (1 *mg*) sich nur bei dem Durchschütteln der erkalteten Flüssigkeit bildet. Sollte also die heiße Lösung nach dem Hinzufügen des Fällungsmittels sich innerhalb 1—2 Minuten nicht trüben, so wird sofort abgekühlt und geschüttelt.

Ohne die Versuchsergebnisse einzeln aufzuzählen, soll hier nur das Endergebnis (Wägen tags darauf), nämlich die Größe der Verbesserungswerte, mitgeteilt werden:

Gewicht des $Mg(NH_4)PO_4 . 6H_2O$	Gewicht des $CaC_2O_4 . H_2O$				
	50 *mg*	40 *mg*	30 *mg*	20 *mg*	10 *mg*
50 *mg*	— 0,1 *mg*	— 0,2 *mg*	— 0,3 *mg*	— 0,5 *mg*	— 0,6 *mg*
40 „	— 0,2 „	— 0,3 „	— 0,4 „	— 0,5 „	— 0,6 „
30 „	— 0,4 „	— 0,4 „	— 0,4 „	— 0,5 „	— 0,5 „
20 „	— 0,5 „	— 0,5 „	— 0,5 „	— 0,5 „	— 0,4 „
10 „	— 0,6 „	— 0,6 „	— 0,5 „	— 0,5 „	— 0,4 „

[1]) Untersuchungsverfahren S. 102.

Gelangte das Magnesium als Ammoniumarsenat zur Bestimmung, so gab man zu der vom Calciumoxalat abgeseihten und mit dem Waschwasser vereinten kalten Flüssigkeit kein Ammoniumchlorid, sondern nur 2 *ccm* 20%iges Ammoniak und 4 *ccm* 10%ige Dinatriumhydroarsenatlösung. Aber auch in diesem Fall mußte die Wartezeit verdoppelt werden. Es wurde also alle 5 Minuten durchgeschüttelt und das Abseihen des Niederschlags, von dem Hinzufügen des Fällungsmittels an gerechnet, in einer Stunde vorgenommen. — Die Verbesserungswerte enthält folgende Zusammenstellung:

Gewicht des $Mg(NH_4)AsO_4 . 6\,H_2O$	Gewicht des $CaC_2O_4 . H_2O$				
	50 *mg*	40 *mg*	30 *mg*	20 *mg*	10 *mg*
50 *mg*	— 0,1 *mg*	— 0,3 *mg*	— 0,5 *mg*	— 0,7 *mg*	— 0,9 *mg*
40 „	— 0,1 „	— 0,2 „	— 0,3 „	— 0,5 „	— 0,6 „
30 „	± 0,0 „	— 0,1 „	— 0,2 „	— 0,3 „	— 0,3 „
20 „	+ 0,1 „	+ 0,1 „	± 0,0 „	± 0,0 „	— 0,1 „
10 „	+ 0,1 „	+ 0,2 „	+ 0,2 „	+ 0,2 „	+ 0,2 „

Besonders bei Wasseranalysen dürften sich die beiden beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Magnesiums gut eignen. Das Ergebnis ist dann am genauesten, wenn 30—50 *mg* Niederschlag zur Wägung gelangen.

Budapest, Mitte Dezember 1933.

Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Magnesiums als $MgNH_4AsO_4 . 6\,H_2O$[1]).

Von

J. Dick und **A. Rudner.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Bukarest.

[Eingegangen am 18. Dezember 1933.]

Die Pyrophosphat-Methode wird bei der Bestimmung des Magnesiums nur selten durch die Pyroarsenat-Methode ersetzt. Letztere bietet gegenüber der Phosphatfällung nur dann Vorteile, wenn der Überschuß des Fällungsmittels aus dem Filtrat entfernt werden muß; sonst ist die Phosphat-Methode der Arsenat-Methode immer vorzuziehen[2]), da das Magnesiumammoniumarsenat beim Glühen leicht zu Arsenit und teilweise zu Arsen reduziert wird, wobei durch Verflüchtigung Verluste eintreten. Um dies zu umgehen, muß man beim Veraschen des Filters die Hauptmenge des Niederschlages entfernen, den Rest in Salpeter-

[1]) Siehe die Anm. [1]) auf S. 241.

[2]) E. Raffa, Gazz. chim. ital. **39**, I, 154 (1909); vergl. diese Ztschrft. **49**, 154 (1910).

säure lösen und den Verdampfungsrückstand mit der Hauptmenge des Niederschlages vereinigen. Man kann auch das Filter nach der Entfernung der Hauptmenge des Niederschlages für sich vorsichtig veraschen und die Asche nachher mit dem Niederschlag vereinigen und unter Zusatz von Salpetersäure erhitzen. R. K. Meade[1]) löst das Magnesiumammoniumarsenat in Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Arsen jodometrisch.

Da nun das Veraschen des Filters einerseits, das Glühen des Niederschlages bis zur Gewichtskonstanz anderseits, viel Zeit in Anspruch nimmt, wäre ein direktes Wägen des Niederschlages, also ein Umgehen des Glühens, besonders wünschenswert, da das hohe Molekulargewicht des zur Wägung gebrachten Niederschlages und die Verminderung der Operationen das Verfahren gleichzeitig auch genauer gestalten würden.

Wir versuchten daher den aus Magnesiumlösungen mittels einer Arsenatlösung erhaltenen Niederschlag, der bekanntlich die Zusammensetzung: $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$
besitzt, als solchen zur Wägung zu bringen und das Magnesium nach dieser Formel zu berechnen, genau so wie kürzlich einer von uns bereits ein Verfahren zur Bestimmung des Arsens beschrieben hatte[2]). Zu diesem Zweck benutzten wir die Methodik, die einer von uns zur Schnellbestimmung verschiedener Elemente, nach ihrem Ausfällen laut den Vorschriften klassischer Methoden, beschrieb[3]), die in dem Auswaschen der in einen Porzellanfiltertiegel (Gooch-, Neubauertiegel) gebrachten Niederschläge mittels Alkohols und nachher mittels Äthers besteht.

Es ist uns dabei gelungen, sowohl größere, als auch kleinere Mengen des Magnesiums in dieser Form zu bestimmen.

Analysenvorschrift.

Man fällt die konz. Magnesiumsalzlösung in Anwesenheit von Ammonchlorid (3—5 *g*) in der Kälte mit einem Überschuß an Natrium- oder Ammoniumarsenat (1 *g*) und fügt tropfenweise konz. Salzsäure hinzu, bis sich der Niederschlag vollkommen auflöst. Jetzt fügt man 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, versetzt in der Kälte tropfenweise, unter beständigem Umrühren, mit 2,5%igem Ammmoniak bis zur bleibenden Rötung und fügt nachher noch $^1/_3$ des Gesamtvolumens an konz. Ammoniak hinzu.

Die Lösung soll nach dem Hinzufügen von konz. Ammoniak für 0,1 *g* Magnesium etwa 60—70 *ccm* betragen. Diese Bedingung kann bei obiger Arbeitsweise leicht erfüllt werden, da dem Verdünnen der Lösung

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **21**, 746 (1899); siehe auch E. Rupp, Arch. der Pharm. **241**, 608 (1903).

[2]) J. Dick, diese Ztschrft. **93**, 429 (1933).

[3]) J. Dick, diese Ztschrft. **77**, 352 (1929); **82**, 401 (1930); siehe auch A. A. Wassiljew und A. K. Sinkowskaja, diese Ztschrft. **89**, 262 (1932).

beim Fällen mit 2,5%igem Ammoniak dadurch vorgebeugt wird, daß vorher nur ein geringer Überschuß von Salzsäure zugefügt wird.

Nach 1—1½stündigem Stehen in der Kälte (in kaltem Wasser) kann bereits filtriert werden. Fügt man zu den Proben etwas Alkohol hinzu[1]), so kann bereits nach ¾—1stündigem Stehen und Abkühlen filtriert werden. Die Menge des Alkohols richtet sich nach den Gesamtvolumen der Flüssigkeit und soll etwa der zehnte Teil des letzteren sein.

Den auf einen vorher mit Alkohol und Äther gewaschenen und im Vakuum 5 Minuten hindurch getrockneten Porzellanfiltertiegel (A_2—B_2) gebrachten Niederschlag wäscht man zunächst mit 2,5%igem Ammoniak, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann 5—6mal mit 95%igem Alkohol und schließlich ebenso oft mit Äther gut aus[2]), saugt etwa 5—10 Minuten lang gut ab, oder verflüchtigt den Äther 5 Minuten hindurch in einem Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur, trocknet die Außenwände des Tiegels mit einem faserfreien leinenen Tuch ab, wägt und berechnet das Magnesium nach der Formel:

$$Mg\ \% = \frac{a . F . 100}{S},$$

in der a die Auswage an $MgNH_4AsO_4 . 6\,H_2O$, S die Einwage und F 0,08403 (log 0,92445—2) ist.

Beleganalysen.

Nr.	Angewendet $MgSO_4 . 7\,H_2O$ g	Filtriert nach Stunden	Gewogen $MgNH_4AsO_4 . 6\,H_2O$ g	Gefunden Mg %	Berechnet Mg %	Waschflüssigkeit (2,5% iges Ammoniak) ccm	
1	0,2393	1½	0,2812	9,87	9,86	180	
2	0,2066	1	0,2433	9,89	„	160	
3	0,0893	1½	0,1054	9,91	„	100	
4	0,0614	„	0,0725	9,92	„	80	
5	0,0303	„	0,0360	9,98	„	60	
6	0,0146	„	0,0170	9,78	„	50	
7	0,0144	„	0,0169	9,86	„	50	
8	0,1056	¾	0,1245	9,90	„	120	in Anwesenheit von Alkohol gefällt
9	0,1171	„	0,1373	9,85	„	120	
10	0,0876	„	0,1030	9,88	„	100	

[1]) E. Murmann, Österr. Chem. Ztg. [2] **13**, 227 (1910); durch Chem. Zentrbl. **81**, II, 1777 (1910).

[2]) Man wäscht mit dem Alkohol und Äther stets die innere Tiegelwand entlang, um die letzten Spuren des Wassers und nachher des Alkohols zu entfernen.

Aus den Beleganalysen ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Ergebnisse nichts zu wünschen übrig lassen.

Die Proben müssen stets abgekühlt werden, nicht abgekühlte müssen länger stehenbleiben.

Da die Methode weder bezüglich der Genauigkeit, noch bezüglich der Ausführungszeit hinter der Pyrophosphat-Methode zurücksteht, wird sie nach unserer Meinung gute Dienste leisten.

Halbmikrobestimmung.

Will man mittels dieses Verfahrens kleine Mengen an Magnesium bestimmen, verfährt man genau so wie es bei der Makrobestimmung beschrieben wurde, nur werden Mikroporzellanfiltertiegel von etwa 2 *g* Gesamtgewicht benutzt. Das Gesamtvolumen der Lösung soll bei diesen Bestimmungen 5 *ccm* nicht überschreiten. Zum Auswägen der Proben kann nötigenfalls auch eine gewöhnliche gute analytische Waage benutzt werden.

Beleganalysen.

Nr.	Angewendet $MgSO_4 . 7 H_2O$ *g*	Filtriert nach Stunden	Gewogen $MgNH_4AsO_4 . 6 H_2O$ *g*	Gefunden Mg %	Berechnet Mg %	Waschflüssigkeit (2,5% iges Ammoniak) *ccm*
1	0,0113	$1^1/_2$	0,0133	9,89	9,86	35
2	0,0030	$2^1/_2$	0,0036	10,08	„	20
3	0,0037	3	0,0046	10,45	„	25
4	0,0040	5	0,0045	9,45	„	35
5	0,0079	12	0,0093	9,89	„	30

Sämtliche Proben wurden in Anwesenheit von Alkohol gefällt (10—20 Tropfen).

Die abgekühlten Proben werden nach $1^1/_2$—3 Stunden filtriert. Liegen verdünnte Proben vor, so verdampft man bis auf ein kleines Volumen, oder läßt sie länger stehen. Die Proben Nr. 4—5 wurden nicht abgekühlt.

Wir benutzten dieses Verfahren mit bestem Erfolg auch zur Bestimmung des Magnesiums in Pflanzenaschen.

Bestimmung der Chlorogensäure nach H. Jurany.

Von

W. Plücker und W. Keilholz.

Mitteilung aus dem Öffentlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsamt in Solingen.

[Eingegangen am 18. Dezember 1933.]

Auf Grund unserer bei der Bestimmung der Chlorogen- und Kaffeesäure gemachten Erfahrungen[1]) sehen wir uns veranlaßt, zu dem Verfahren von H. Jurany[2]) folgendes mitzuteilen:

1. Herstellung des Chlorogensäure-Auszugs.

Jurany nimmt 7—8 *g* möglichst fein zerkleinerten Roh- oder 15—20 *g* Röstkaffee, mischt mit gleich viel Sand und zieht mit etwa 70 *ccm* 80%igem Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler aus. Dann unterbricht er die Extraktion, nimmt die Substanz heraus, trocknet, zerreibt auf das feinste, mischt nochmals mit Sand und extrahiert wiederum, bis eine gesondert aufgefangene Probe keine Chlorogensäure mehr enthält; hierzu sind 6—8 Stunden erforderlich, während welcher Zeit die alkoholische Lösung siedet.

In unserer Arbeit haben wir den Nachweis erbracht, daß eine alkoholische Chlorogensäurelösung bei längerem Sieden den Polarisationswert erhöht[3]). Wir verweisen auf die nachstehende Tabelle.

Versuch Nr.	Gekocht Stunden	Polarisation in % der Refraktion
VIII	0	108
IX	1	118
X	2	120
XI	3	122
XII	4	120
XIII	ununterbrochen 4 Stunden	138

Jurany findet demnach einen zu hohen Wert aus der Polarisation. Nun kann man den Einwand erheben, daß hierbei die Konzentration von Einfluß ist. Die von uns zur polarimetrischen Messung benutzte Lösung

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 200 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 231 (1934).

[2]) Diese Ztschrft. **94**, 225 (1933).

[3]) Umgekehrt stellte sich heraus, daß eine wäßrige Chlorogensäurelösung bei längerem Kochen ihren Polarisationswert erniedrigt, also abgebaut wird.

hatte einen Chlorogensäuregehalt von etwa 0,44%. Jurany hat im Mittel 8,35% Chlorogensäure gefunden, dem entsprechen bei Anwendung von 7,5 *g* Kaffee 630 *mg* Chlorogensäure in 150 *ccm* Lösung, die er zur polarimetrischen Messung benutzt. Im Mittel hatte er daher einen Chlorogensäuregehalt von 0,42%. Es dürfte also in den Konzentrationsverhältnissen seiner und unserer Lösungen ein nur geringer, das Resultat nicht beeinflussender Unterschied vorhanden sein.

2. Aus dem Auszug vertreibt er den Alkohol, gibt 2 *g* festes Paraffin zu, um das Fett zu binden, sowie 50 *ccm* Wasser, läßt erkalten, zerbricht die Paraffinschicht, führt die trübe Flüssigkeit mit Wasser quantitativ in einen 150 *ccm*-Meßkolben über, füllt auf und fällt die Chlorogensäure im Filtrat bei 80—90° mit Bleiacetat. Alsdann läßt er 10 Minuten sieden, kühlt schnell ab und läßt 1 Stunde in einer Eis-Kältemischung stehen, um eine krystallinische Abscheidung zu erhalten. Nun filtriert er ab, zerlegt den ausgewaschenen Rückstand mit Schwefelwasserstoff, verjagt den letzteren und verwendet das Filtrat zur polarimetrischen und titrimetrischen Bestimmung. Jurany erwähnt zwar, daß mit großer Wahrscheinlichkeit durch das Bleiacetat auch andere Stoffe als Chlorogensäure gefällt werden. Da aber die Resultate der beiden Methoden bei ihm übereinstimmten, hat er keine weiteren Versuche nach dieser Richtung hin angestellt. In dem Bohnenauszug konnten wir neben Chlorogen- noch Phosphor- und Citronensäure nachweisen, die das Ergebnis stark beeinflussen. So ergab die Titration der mit Schwefelwasserstoff umgesetzten Bleifällung eines wäßrigen Bohnenauszugs 128,4 *mg* Chlorogensäure in 1 *g* Kaffee; wurde dagegen die nach dem Zerlegen des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff erhaltene Chlorogensäure in Kaffeesäure übergeführt und diese getrocknet und titriert, wurden nur 34,9 *mg* Chlorogensäure in 1 *g* Kaffee gefunden. Mithin eine Differenz von 93,5 *mg*.

Um eine richtige Bestimmung der Chlorogensäure herbeizuführen, mußten daher Phosphor- und Citronensäure beseitigt werden. Zu diesem Zweck verfuhren wir folgendermaßen:

10 *g* mit Petroläther entfetteter zerkleinerter Rohkaffee wurden viermal mit je 300 *ccm* 80%igem Alkohol ½ Stunde ausgekocht. Die Auszüge wurden vereinigt und, nach Abdestillieren des Alkohols bis auf 500 *ccm*, in der alkoholischen Lösung durch Zugabe von Bariumacetat Phosphor- und Citronensäure quantitativ ausgefällt. Im Filtrat wurde darauf die Chlorogensäure gefällt. Wurde reine Chlorogensäure elektrometrisch titriert und ferner in der von Phosphor- und Citronensäure befreiten Lösung die Chlorogensäure mit Bleiacetat gefällt, nach dem Auswaschen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff zerlegt, letzterer verjagt und die Lösung ebenfalls elektrometrisch titriert, ergaben sich übereinstimmende Kurven, während bei Anwesenheit von Phosphor- und Citronensäure eine stark abweichende Kurve erhalten wurde. Bei der

titrimetrischen Bestimmung wendet Jurany als Indikator Bromthymolblau an; wenn nun auch der Umschlagspunkt desselben innerhalb enger Grenzen liegt, p_H-Wert 6—7, so wird man sich bei einer Differenz der Resultate von 0,15—0,2 *ccm* doch fragen, ob hier nicht ein Titrierfehler vorliegt. Um Individualfehler auszuschalten, haben wir deshalb die Titration elektrometrisch ausgeführt und waren dadurch in der Lage, auch Differenzen von 0,15—0,2 *ccm* mit Sicherheit zu erfassen. So betrug der Chlorogensäuregehalt des Rohkaffees 934 a 6,74%, nach Behandlung nach K. Lendrich 6,38%, entsprechend einem Abbau von 5%. Die Differenz der beiden Titrationen war nur 0,20 *ccm* für 3 *g* Kaffee.

3. Jurany ist der Ansicht, daß bei dem Verfahren nach Lendrich kein Abbau der Chlorogensäure stattfindet. Wir verweisen auf die nachstehende Tabelle, aus der sich einwandfrei das Gegenteil ergibt.

Der Chlorogensäureabbau betrug nach:

	$1^1/_2$-	3-	$4^1/_2$-	6stünd. Behandl.
	13,9%	22,9%	25,0%	25,8% n. Lendrich
Polarisation in % der Refraktion	101%	100%	97%	98%

Ursprünglich 116%.

Der Abbau ist also nach der üblichen $1^1/_2$stündigen Behandlung nach Lendrich gering. Man muß aber bedenken, daß keine Verbesserung des Verfahrens gefunden werden konnte, solange man sich — mangels einer einwandfreien Methode zur Bestimmung der Chlorogensäure — über die Wirkung der Behandlung kein zuverlässiges Urteil bilden konnte. Im weiteren Verfolg unserer Untersuchung ist es uns gelungen, einen völlig chlorogensäurefreien Kaffee nach Lendrich herzustellen.

4. Jurany erwähnt, daß beim Rösten des gewöhnlichen Kaffees eine Zerstörung der Chlorogensäure stattfindet, und knüpft daran die Bemerkung, daß es vom Standpunkt des Lebensmittelchemikers unwesentlich sei, ob die Chlorogensäure bei dem Verfahren nach Lendrich abgebaut oder durch das Rösten zerstört wird. Dem können wir nicht ohne weiteres zustimmen, es würde dies voraussetzen, daß die abgebaute Chlorogensäure sich beim Rösten genau so verhielte wie die normale. Eine richtige Beantwortung dieser Frage ist erst möglich, wenn das Abbauprodukt der Chlorogensäure isoliert ist und man seine Eigenschaften ermittelt hat. Was die pharmakologische Wirkung anbetrifft, so weiß man heute, daß schon geringe Abweichungen in der Zusammensetzung eine andere Wirkung hervorrufen können. Zeigen doch auch die isomeren Octylalkohole nach Versuchen von D. I. Macht und H. P. Leach ein verschiedenes pharmakologisches Verhalten.

5. Schlußfolgerung.

a) Die Ansicht von Jurany, daß bei seinem Arbeitsgang andere als störend befürchtete Stoffe sich nicht bemerkbar machen, ist unzutreffend. Eine einwandfreie Bestimmung der Chlorogensäure ist nach

seinem Verfahren nicht möglich, da bei seiner Arbeitsmethode das polarimetrische wie auch das titrimetrische Ergebnis zu hoch ausfallen. Übereinstimmende Resultate der beiden Methoden können nur auf Zufälligkeiten beruhen.

b) Bei der Behandlung des Kaffees nach Lendrich findet ein Abbau der Chlorogensäure statt.

Zum Nachweis kleiner Mengen von Tantal und Niob.

Von

Walter Raymond Schoeller.

[Eingegangen am 5. Januar 1934.]

Vor kurzem erschien in dieser Zeitschrift eine Mitteilung der Herren Günther Rienäcker und Werner Schiff[1]) über den Nachweis von Tantal und Niob in kleinen Mineralmengen. Es werden darin folgende Halbmikroverfahren empfohlen: für Tantal die nunmehr veraltete Methode der hydrolytischen Abscheidung der Tantalsäure; für Niob die Bildung einer schwerlöslichen Adsorptionsverbindung aus dreiwertigem Niob und Alizarin. Was den Tantalnachweis betrifft, findet sich im ersten Abschnitt der Arbeit folgende Angabe: „A. R. Powell und W. R. Schoeller empfehlen eine Farbreaktion mit Tannin, die aber erst nach Anwendung eines umständlichen Trennungsganges eindeutig ist."

Da diese Behauptung den Sachverhalt ganz entstellt, sehe ich mich veranlaßt, die Arbeit von Rienäcker und Schiff einer Erörterung zu unterziehen und die Überlegenheit des Tannins als Reagens auf die Erdsäuren an Hand einiger Versuche zu veranschaulichen.

Nachweis des Tantals.

Obige Behauptung, unser Tantalnachweis sei nur nach Anwendung eines umständlichen Trennungsganges eindeutig, trifft nur zu, wenn das Niob dem Tantal gegenüber stark vorwiegt; dann aber gestattet das Tanninverfahren, auch die kleinsten Tantalmengen in Niobverbindungen und Mineralien nicht nur nachzuweisen, sondern auch zu bestimmen, beides Aufgaben, deren Lösung auf nassem Weg bisher als unmöglich galt. Ist man also vor einen solchen Fall gestellt, so muß man schon zu dem „umständlichen" Tanninverfahren greifen.

Bei größeren, aber doch noch untergeordneten Mengen Tantaloxyd (also bis ungefähr einem Drittel desselben im Erdsäuregemisch) genügt je nachdem eine einmalige Wiederbehandlung des geglühten Tanninniederschlags, um den für Tantal charakteristischen gelben Adsorptionskomplex zu erzeugen. Übersteigt jedoch der Gehalt an Tantaloxyd

[1]) Diese Ztschrft. **94**, 415 (1933).

obiges Verhältnis, so erhält man sofort einen gelben Niederschlag ohne Anwendung irgend eines „Trennungsganges".

Der große Wert der Tanninreaktion liegt in ihrer durch die gelbe Farbe bedingten Eindeutigkeit; außerdem ist sie viel empfindlicher als die übrigen Tantalreaktionen. Es ist mir daher unbegreiflich, daß Rienäcker und Schiff wieder auf die Hydrolyse der Bisulfatschmelze zurückkommen. Die geringe Schärfe und fragliche Eindeutigkeit, sowie der störende Einfluß anderer Elemente sprechen gegen ihre Brauchbarkeit für den Nachweis kleiner Tantalmengen.

Was die Schärfe der Reaktion betrifft, so geben die Autoren eine Erfassungsgrenze von 0,5 *mg* für reines Tantaloxyd an, also eine recht mäßige Empfindlichkeit. Die Farblosigkeit des amorphen Niederschlags wird anscheinend von Rienäcker und Schiff selber als ein Nachteil empfunden, denn sie berichten über vergebliche Versuche, das Tantalsäuregel adsorptiv anzufärben; um so erstaunlicher scheint es mir daher, daß sie nicht zur Gerbsäure greifen, deren Färbevermögen für die Erdsäuren schon seit Roses Zeiten bekannt ist. Ein weißer Niederschlag, zu dessen Bildung verschiedene Elemente beizutragen vermögen, kann m. E. trotz der vorgeschriebenen Aciditätsbedingungen kaum als entscheidende Halbmikroreaktion auf Tantal angesprochen werden. Es können im Niederschlag vorhanden sein: 1. Kieselsäure (aus zersetzbaren Silicaten); 2. Zinnsäure (nicht etwa aus Cassiterit, sondern aus zinnhaltigen Erdsäuremineralen, in welchen SnO anscheinend als zweiwertiges Radikal neben Fe", Ca usw. fungiert); 3. Niobsäure; 4. Titansäure; 5. Wolframsäure (aus Wolframaten, die sich leicht und quantitativ in der Bisulfatschmelze lösen; die Behauptung von Rienäcker und Schiff, daß „Wolframate durch Bisulfat nicht aufgeschlossen werden", trifft nicht zu. Außerdem kommt Wolframsäure in Erdsäuremineralien vor); 6. Antimonsäure.

Schließlich gibt die Anwesenheit genügender Mengen einiger Begleitelemente des Tantals zu Störungen im normalen Verlauf der Hydrolyse Anlaß. Es sei hier nur kurz daran erinnert, daß bekanntlich das Titan entweder die hydrolytische Fällung der Erdsäuren beeinträchtigt, oder daß es mit ihnen zusammen ausfällt, und daß Zirkon die Wirkung des Titans noch verstärkt[1]). Dadurch kann es vorkommen, daß es zu keiner Ausscheidung von Tantalsäure kommt. Aus den angegebenen Gründen halte ich es für einen Rückschritt, diese unsichere Reaktion wiederum zum Nachweis des Tantals zu empfehlen.

Der Halbmikronachweis von Tantal in tantalreichen Mineralen ist sehr einfach und scharf, wie folgender Versuch zeigt.

[1]) W. R. Schoeller und E. F. Waterhouse, Analyst **53**, 467 (1928).

Es wurden 0,05 *g* eines feingepulverten Tantalitkonzentrats (62% Ta_2O_5, 15% Nb_2O_5) mit 2 *g* Kaliumbisulfat im Quarztiegel geschmolzen; die Lösung der Schmelze in Ammonoxalatlösung wurde zu 100 *ccm* aufgefüllt.

Zur Ausführung der Reaktion wird die Lösung (1 *ccm*) zum Kochen erhitzt und mit etwa 0,1 *g* Chlorammonium versetzt. In die kochend heiße Lösung wird feste Gerbsäure eingestreut (etwa 0,02 *g*) bis eine gelbe Trübung entsteht; danach läßt man kurze Zeit absitzen. Die erhaltenen Niederschläge waren hochgelb:

1. 1 *ccm* Lösung (0,3 *mg* Ta_2O_5): Schwerer gelber Niederschlag.
2. 0,5 *ccm* Lösung + 0,5 *ccm* H_2O (0,15 *mg* Ta_2O_5): Sofort reichlicher Niederschlag.
3. 0,2 *ccm* Lösung + 0,8 *ccm* H_2O (0,06 *mg* Ta_2O_5): Sofortiger Niederschlag.
4. 0,1 *ccm* Lösung + 0,9 *ccm* H_2O (0,03 *mg* Ta_2O_5): Keine deutliche Reaktion.

Da der Niederschlag in Versuch 3 nach kurzem Stehen sich noch reichlich absetzte, liegt die Erkennungsgrenze noch unter 0,06 *mg* Ta_2O_5; es läßt sich jedenfalls 0,05 *mg* beanspruchen, d. h. die zehnfache Schärfe der Reaktion von Rienäcker und Schiff.

Nachweis des Niobs.

Das von Rienäcker und Schiff zum Nachweis des Niobs ersonnene Verfahren teilt mit ihrem Tantalnachweis den Nachteil der zweifelhaften Eindeutigkeit, da das Reagens mit der verbreitetsten Erde — der Tonerde — genau so wie mit dreiwertigem Niob reagiert. Die Tonerde kann durch Weinsäure maskiert werden, wodurch aber die Empfindlichkeit des Niobnachweises auf 3,5 *mg* zurückgeht. Auch beim Niob muß eine vorgeschriebene Acidität ziemlich genau eingehalten werden, denn bei schwächerer Acidität ist die Reaktion bei Abwesenheit von Niob „nicht immer eindeutig negativ", während bei stärkerer Acidität die Reaktion weniger empfindlich wird.

Empfindlicher und weniger umständlich als das Verfahren von Rienäcker und Schiff ist die Niobreaktion mit Tannin. Niobsäure liefert einen schön roten Adsorptionskomplex, dessen Bildung einen ungefähr dreimal so empfindlichen Nachweis für Niob darstellt wie die nämliche Reaktion für Tantal. Allerdings liefert Titan in oxalsaurer Lösung einen dem Niobniederschlag täuschend ähnlichen, unlöslichen roten Tanninkomplex; doch lassen sich Niob und Titan aufs schärfste mittels Wasserstoffsuperoxyds unterscheiden, welches nur mit Titan die bekannte starke Farbreaktion liefert.

Will man also zwischen Niob und Titan unterscheiden, so schmelzt man etwa 1 *mg* mit einem Körnchen Bisulfat, und löst die Schmelze in

angesäuerter Wasserstoffsuperoxyd-Lösung. Färbt sich die Lösung gelb, so ist Titan anwesend. Bleibt die Lösung farblos, so erhitzt man, bis das Bisulfatstadium wieder erreicht ist, und löst die erkaltete Schmelze in etwa 2 *ccm* Ammonoxalatlösung. Die kochend heiße Lösung, mit festem Chlorammonium und Tannin behandelt, gibt bei Anwesenheit von Niob einen roten Niederschlag.

Kommen Niob und Titan zusammen vor, so wendet man mein weiter unten beschriebenes Verfahren zu ihrer Halbmikrotrennung an.

Mit reinem Nioboxyd ist die Tanninreaktion besonders scharf. 0,02 *g* wurden mit Bisulfat geschmolzen; die Lösung in Ammonoxalatlösung wurde auf 100 *ccm* aufgefüllt. Die abgemessene Lösung wurde dann mit Chlorammonium und Tannin behandelt wie beim Tantalnachweis:

0,5 *ccm* + 0,5 *ccm* Wasser (0,1 *mg* Nb_2O_5): sofort starker roter Niederschlag.
0,2 *ccm* + 0,8 *ccm* Wasser (0,04 *mg* Nb_2O_5): orangefarbener Niederschlag.
0,1 *ccm* + 0,9 *ccm* Wasser (0,02 *mg* Nb_2O_5): geringer orangefarbener Niederschlag.

Ferner wurde ein Columbit (57,3% Nb_2O_5, 20,2% Ta_2O_5) in der nämlichen Weise geprüft. Eine Einwage von 0,05 *g* wurde mit Bisulfat ziemlich stark erhitzt, um den größten Teil der nicht gebundenen Schwefelsäure auszutreiben; denn wenn die Lösung etwas zu sauer ist, fällt Tantal mehr oder weniger niobfrei aus (d. h. als hellerer Niederschlag):

0,5 *ccm* + 0,5 *ccm* Wasser (0,2 *mg* M_2O_5): orangeroter Niederschlag.
0,2 „ + 0,8 „ „ (0,08 „ „): orangefarbener Niederschlag.
0,1 „ + 0,9 „ „ (0,04 „ „): „ „

Nachweis der Erdsäuren neben Titan (und Zirkon).

Die Trennung von Tantal, Niob, Titan und Zirkon war noch vor nicht zu langer Zeit eines der schwierigsten analytischen Probleme. Seit Roses Zeiten war man bemüht, durch Ausziehen der Bisulfatschmelze eine Trennung herbeizuführen; dabei sollten normalerweise die Erdsäuren ungelöst bleiben, Titan und Zirkon in Lösung gehen. Wie schon erwähnt, hat jedoch die Bildung löslicher erdsäurehaltiger und unlöslicher titan- und zirkonhaltiger Komplexe die Wirkung, das normale Verhalten der Elemente in weitgehender Weise zu modifizieren. Nun habe ich gezeigt, daß bei Extraktion der Bisulfatschmelze mit schwefelsäurehaltiger Tanninlösung die vier Elemente normal reagieren: in Lösung gehen dann die Sulfate von Titan, Zirkon und etwa vorhandenen anderen Metallen, während der unlösliche Rückstand aus den gefärbten Adsorptionskomplexen von Tantal und Niob besteht[1]). Diese einfache

[1]) W. R. Schoeller, Analyst **54**, 453 (1929).

Operation eignet sich vorzüglich für kleine Substanzmengen, wie aus folgenden zwei Versuchen hervorgeht:

1. Auf der Goldwaage wurden abgewogen 0,6 *mg* TiO_2, 0,5 *mg* Nb_2O_5, 0,4 *mg* Ta_2O_5. Das Gemisch wurde mit 0,2 *g* Bisulfat geschmolzen und die Schmelze mit 4 *ccm* einer 0,5%igen Lösung von Tannin in 5%iger Schwefelsäure erwärmt. Nach kurzem Aufkochen wurde filtriert und der rote Erdsäureniederschlag mit 2%iger Schwefelsäure gewaschen.

Das Filtrat wurde mit etwas Salpeter-Schwefelsäure zur Zerstörung des Tannins abgeraucht und mit Wasser verdünnt. Titan wurde durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd charakterisiert. Will man auf Zirkon prüfen, so versetzt man die gelbe Lösung der Pertitansäure mit etwas Natriumphosphat: die Bildung des in Schwefelsäure unlöslichen Zirkonphosphats ist eine höchst empfindliche und charakteristische Reaktion.

Der gefärbte unlösliche Erdsäurerückstand wurde im Quarztiegelchen geglüht, aufs neue mit Bisulfat geschmolzen und die Schmelze in 1—2 *ccm* Ammonoxalatlösung gelöst. In die heiße Lösung wurden festes Ammonchlorid und Tannin eingetragen: der orangerote Niederschlag P^1 wurde abfiltriert, gewaschen, geglüht und wieder behandelt. Auf diese Weise wurde der orangegelbe Niederschlag P^2 erhalten.

Im Filtrat von P^1 kann man durch Aufkochen und Zugabe von Ammonacetat und etwas mehr Tannin den charakteristischen roten Niobniederschlag erzeugen.

In bezug auf die Färbung des Niederschlags P^2 ist zu bemerken, daß es nicht immer gelingt, bei solch kleinen Substanzmengen und vorwiegendem Niob einen gelben Tantalniederschlag zu erhalten; jedoch läßt sich aus dem Hellerwerden des Niederschlags bei Wiederbehandlung auf die Anwesenheit von Tantal schließen. Übrigens ist ja eigentlich schon das Vorkommen von Niob in einem Mineral ein genügend sicherer Schluß auf das Vorhandensein von Tantal, geradeso wie das Hafnium stets Zirkon begleitet.

2. Ein Euxenit (23% TiO_2, 18% M_2O_5) wurde wie im vorhergehenden Versuch behandelt. Eine Einwage von 2,3 *mg* (0,53 *mg* TiO_2, 0,4 *mg* M_2O_5) wurde mit Bisulfat geschmolzen. Die Auslaugung mit heißer saurer Tanninlösung ergab einen flockigen roten Niederschlag, der ohne weiteres für Niob charakteristisch ist, und aus dem daher auf die Anwesenheit einer untergeordneten Menge Tantal geschlossen werden kann. Das Filtrat gab mit Wasserstoffsuperoxyd nach Zerstören des Tannins eine starke Reaktion auf Titan.

Wolframit liefert beim Auslaugen seiner Bisulfatschmelze mit der schwefelsauren Tanninlösung einen dunkelbraunen unlöslichen Tanninkomplex.

Die diesem Aufsatz zugrunde liegenden, von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Originalarbeiten über die Anwendung des Tannins in der Analyse der Erdsäuren und anderer Erden, sind sämtlich in der Zeitschrift The Analyst (von Band 50 ab) niedergelegt. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

The Sir John Cass Technical Institute, London, im Dezember 1933.

Colorimetrische Bestimmung von Uran in uranarmen Erzen.

Von

J. Tschernichow und **E. Guldina**[1]).

[Eingegangen am 12. Dezember 1933.]

Bei der Bestimmung von Uran in Erzen bildet die Trennung desselben von Fe und Al die schwierigste Operation. Für die Abtrennung dieser Elemente wird jetzt das von E. F. Kern[2]) und später von W. Trautmann[3]) empfohlene Verfahren benutzt: die Fällung von Fe und Al durch ein Gemisch von $(NH_4)_2CO_3$ und $(NH_4)_2S$. Unter diesen Bedingungen bleiben aber bestimmte Mengen Fe und Al zusammen mit U in Lösung. Insbesondere wird hierauf in einer Arbeit von J. A. Tschernichow und E. A. Ostroumow[4]) hingewiesen. Die in jüngster Zeit von Fr. Hecht[5]) angewendete Methode von A. Becker und P. Jannasch[6]) — Abtrennung von Fe und Al durch Ammoniak in Gegenwart von Hydroxylamin — ist auch nicht zu empfehlen, da unter diesen Bedingungen Fe und Al nicht quantitativ gefällt werden und außerdem U ganz merklich von den Hydroxyden mitgerissen wird. Dies wurde später von Fr. Hecht[7]) bestätigt. Al und Fe können fernerhin von U mit Hilfe von Oxychinolin in Gegenwart von $(NH_4)_2CO_3$ getrennt werden[8]). Dieses Verfahren eignet sich aber nicht für Massenanalysen, da auch hierbei eine zweifache Fällung erforderlich ist. Bei kleinen Uranmengen — Zehntel- bis Hundertstelprozente — in Gegen-

[1]) Aus dem Russischen Manuskript übersetzt von E. Kronmann.

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 685 (1901); vergl. auch diese Ztschrft. **44**, 420 (1905).

[3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **24**, 61 (1911); **25**, 19 (1912); vergl. diese Ztschrft. **51**, 63 (1912).

[4]) Betriebslaboratorium (russ. Zawodskaja Laboratorja) **10**, 31 (1932).

[5]) Mikrochemie **10**, 45 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 141 (1933).

[6]) Radioaktive und chemische Analyse der Uranpechblende von Joachimsthal. Jahrb. Radioakt. u. Elektr. **12**, 1 (1915).

[7]) Mikrochemie **12**, 193 (1933); vergl. diese Ztschrft. **94**, 142 (1933).

[8]) G. E. F. Lundell und H. B. Knowles, Bureau Standards Journ. Research **3**, 95 (1929).

wart von großen Mengen von Fe und Al ergeben alle angeführten Methoden keine zufriedenstellenden Resultate. Die volumetrischen Verfahren können infolge des großen Atomgewichts des Urans und folglich eines ungünstigen Umrechnungsfaktors für die Bestimmung kleiner Mengen dieses Elements auch nicht als hinreichend genau bezeichnet werden. Infolgedessen war das Auffinden eines colorimetrischen Verfahrens zur Bestimmung von Uran sehr wünschenswert.

Von den bekannten Methoden sind die nachstehenden drei hervorzuheben:

1. das Tanninverfahren von P. N. Das Gupta[1],.
2. das Verfahren von Müller[2]) mit Natriumsalicylat in essigsaurer Lösung, und
3. das Verfahren von A. Bruttini[3]) mit gelbem Blutlaugensalz.

Die ersten zwei Verfahren haben sich als ungeeignet für unsere Zwecke erwiesen, und zwar das erste infolge geringer Empfindlichkeit der Reaktion, das zweite weil es in Gegenwart von Aluminium nicht anwendbar ist.

Dem Verfahren von Bruttini sind diese beiden Nachteile nicht eigen, was uns veranlaßte, dieses für uns nutzbar zu machen.

Die colorimetrische Bestimmung mit K_4FeCN_6 wurde zuerst von Bruttini angewendet, sie hat aber keine weite Verwendung in der Praxis gefunden.

Erst später kehrten zu diesem Verfahren H. K. Barrenscheen und Luise Messiner[4]) und M. Tissier und H. Bénard[5]) zurück, und zwar für die Bestimmung der beim Fällen von Na sich bildenden Komplexe. Für das Colorimetrieren verwendeten sie essigsaure Lösungen. Das Colorimetrieren der essigsauren Lösungen hat den Vorteil, daß hierbei die Acidität ohne Einfluß auf die Reaktion ist (nach Angaben der Verfasser); in der von uns vorgeschlagenen Methodik ist aber der Gebrauch von essigsauren Lösungen ausgeschlossen, da ja dem Analysengang nach die zu colorimetrierende Lösung durch Lösen von Ammonuranat und Aluminiumhydroxyd, die in Essigsäure schwerlöslich sind, hergestellt wird. Bei Anwesenheit von Vanadium wird fernerhin das Uran als Phosphat gefällt, das ebenfalls in Essigsäure unlöslich ist. Wir waren also gezwungen, für das Colorimetrieren mineralsaure Lösungen zu verwenden, was weniger bequem ist, da die Mineralsäuren von einer bestimmten Konzentration an die Stabilität der Lösungen beeinflussen.

---

[1]) Journ. Indian Chem. Soc. **6**, 763 (1929).
[2]) Chem. Ztg. **43**, 739 (1919).
[3]) Gazz. chim. ital. **23**, I, 251 (1893); vergl. diese Ztschrft. **44**, 432 (1905).
[4]) Biochem. Ztschrft. **189**, 308 (1927); vergl. diese Ztschrft. **87**, 39 (1932).
[5]) Compt. rend. soc. de biologie **99**, 1144 (1928).

Bruttini[1]) colorimetriert salpetersaure Lösungen; die Acidität derselben wird in seiner Arbeit, zumindest in den von uns benutzten Referaten, nicht angegeben.

Bei A. A. Noyes und W. C. Bray[2]) liegen genaue Angaben über die qualitative Uranreaktion mit gelbem Blutlaugensalz in salzsaurer Lösung vor. Diesen Angaben nach beträgt die optimale Säurekonzentration 2 *ccm* 10%iger Säure in 10 *ccm* Lösung.

Wir hielten es für zweckmäßig, die Salzsäure durch Schwefelsäure zu ersetzen, unter Beibehaltung der von Noyes und Bray angegebenen Acidität. Der Ersatz der Salzsäure wird von uns aus dem Grund empfohlen, weil die Mineralsäure nach Abtrennung des Eisens zugesetzt wird und es zuweilen schwerfällt, eine vollständig eisenfreie Salz- oder Salpetersäure zu erhalten; die geringsten Eisenspuren beeinträchtigen aber schon das Colorimetrieren.

Außer der Acidität ist auch die Blutlaugensalzkonzentration von Einfluß auf die Reaktion.

Nach den vorliegenden Daten führte Bruttini in die zu colorimetrierende Lösung eine sehr geringe Menge des Blutlaugensalzes, und zwar einige Tropfen 10%iger Lösung je 100 *ccm* ein. Barrenscheen und Messiner setzten 0,5 *ccm* zu 50 *ccm* Lösung zu.

Nach den Angaben von Noyes und Bray steigt die Reaktionsempfindlichkeit mit dem Blutlaugensalzgehalt rasch an, und zwar wird die höchste Empfindlichkeit bei Einführung von 5 *ccm* 10%iger Lösung von Blutlaugensalz je 10 *ccm* der untersuchten Lösung erreicht. Unsere Versuchsergebnisse stimmen mit denjenigen der zuletzt genannten Forscher überein, insbesondere haben wir beobachtet, daß bei einem Urangehalt von 0,2 *mg* in 10 *ccm* (Konz. $2 \cdot 10^{-5}$) die Reaktion beim Einführen von 5 *ccm* 1—2%iger Blutlaugensalzlösung nicht die erforderliche Empfindlichkeit erreicht, wohl aber ergeben 5 *ccm* 10%iger Lösung eine ausreichend intensive Färbung. Aus diesem Grund empfehlen wir in der vorliegenden Methodik, so große Blutlaugensalzmengen zuzusetzen.

Eine der Grundbedingungen für die colorimetrische Uranbestimmung ist dessen vollständige Trennung vom Eisen. Diese kann mit Hilfe von Kupferron erreicht werden[3]), wobei gleichzeitig das häufig das Uran in beträchtlichen Mengen begleitende Vanadium abgetrennt wird.

Da aber für die nachfolgende Uranbestimmung das Kupferron zerstört werden muß, was eine langwierige und unangenehme Operation darstellt, haben wir einen anderen Weg eingeschlagen, und zwar den

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 432 (1905).

[2]) A system of qualitative analysis for the rare elements, pp. 180, 421 New York (1927).

[3]) Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 8. Aufl., II, S. 193 (1931).

der elektrolytischen Abscheidung von Eisen auf Quecksilberkathode[1]) mit nachfolgender Trennung von dem etwa vorhandenen Vanadium mit Natriumphosphat.

Für die Fällung des Urans mit Phosphat haben wir die Angaben von Noyes und Bray (a. a. O., S. 179) nutzbar gemacht. Für eine quantitative Abscheidung des Urans in Gestalt des Phosphats verfahren die genannten Forscher folgendermaßen:

Die salpetersaure (wir benutzen schwefelsaure) Lösung wird bis zu einem Volumen von 40 *ccm* eingeengt, mit 6 n-Ammoniak neutralisiert, mit 5 *ccm* 6 n-Essigsäure und 15 *ccm* n-Dinatriumphosphatlösung versetzt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und zwecks Koagulation des Niederschlags für 10—15 Minuten beiseite gestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit n-Ammonnitratlösung gewaschen.

Reines Uranphosphat fällt in Gestalt eines schwer filtrierbaren kolloiden Niederschlags aus. Infolgedessen führen wir im Fall von unbedeutenden Mengen desselben kleine Mengen Al, etwa 10 *mg* Al_2O_3, als Koagulator ein.

Unter diesen Bedingungen läuft der Niederschlag nicht durch das Filter und kann rasch abfiltriert und ausgewaschen werden. Der Niederschlag von Uran- und Aluminiumphosphat wird in 0,2%iger Schwefelsäure gelöst und colorimetriert. Die Colorimetrierungstechnik wird weiter unten ausführlich beschrieben.

Die Einführung von Aluminium birgt keine Gefahr in sich, da auch bedeutende Mengen desselben ohne Einfluß auf die Analysenergebnisse sind, wie aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle.

Angewendet		Gefunden
U_3O_8 *mg*	Al_2O_3 *mg*	U_3O_8 *mg*
0,2	4	0,2
0,2	6	0,2
0,3	6	0,3
0,3	9	0,3
0,4	8	0,4
0,4	12	0,4
0,5	10	0,5
0,5	15	0,5
0,6	12	0,6
0,6	18	0,6

[1]) Lily G. Kollock and E. F. Smith, Journ. Americ. Chem. Soc. **27**, 1255 (1905); vergl. auch diese Ztschrft. **46**, 41 (1907).

Nachstehend führen wir die Methodik an, von der wir für die Bestimmung von Uran in Erzen Gebrauch machen. Die Methode ist für einen U_3O_8-Gehalt von 0,005—2% im Erz brauchbar; in der Rezeptur (Gewicht der Einwage, Verdünnung, Entnahme des aliquoten Teils) wird ein U_3O_8-Gehalt von 1% vorausgesetzt. Beim Arbeiten mit anderen, insbesondere ärmeren Erzen ändert sich die Einwage und die Verdünnung dementsprechend, und zwar derart, daß beim Colorimetrieren 10 *ccm* der Lösung 0,2—0,6 *mg* U_3O_8 enthalten.

Der Analysengang.

1. Aufschluß des Erzes.

0,5 *g* des Erzes werden mit 20 *ccm* Schwefelsäure (1:4) und 5 *ccm* Salzsäure (D 1,12) bei gelindem Sieden 30 Minuten lang behandelt. Zur Vermeidung des Verspritzens durch CO_2 aus Carbonaten wird die erste Portion der Säure sehr vorsichtig nach vorherigem Anfeuchten der Einwage mit 5 *ccm* Wasser zugesetzt.

2. Abscheidung der Sesquioxyde und Trennung des Urans von Eisen und Vanadium.

Nach erfolgtem Aufschluß wird die Lösung mit heißem Wasser bis auf 50 *ccm* verdünnt und vom Ungelösten abfiltriert. Der Rückstand wird mit heißer verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen. Aus der Lösung werden die Sesquioxyde in Gegenwart von 4—5 *ccm* 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird mit heißer 3%iger Ammonsulfatlösung, die einige Tropfen Ammoniak enthält, gewaschen und in einer möglichst kleinen Menge heißer verdünnter (1 Vol.-%iger) Schwefelsäure gelöst. Dieselbe Säure wird zum Auswaschen des Filters verwendet. Das Volumen der Lösung einschließlich Waschwasser soll höchstens 50 *ccm* betragen. Die Lösung wird zwecks Abtrennung des Eisens in ein Elektrolysiergefäß mit Quecksilberkathode gebracht und bis zur vollständigen Abscheidung desselben bei 4—5 A Stromstärke elektrolysiert. Die Stromspannung beträgt 6—8 V.

Auf die Anwesenheit von Eisen wird tüpfelanalytisch mit 0,2%iger Lösung von rotem Blutlaugensalz geprüft. Nach vollständiger Abtrennung des Eisens wird die Lösung bei eingeschaltetem Strom abgegossen und der Apparat mehrmals mit Wasser gespült. In der gewonnenen Lösung, deren Volumen gewöhnlich 100 *ccm* nicht übersteigt, werden wiederum Aluminium und Uran mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Das Uran fällt hierbei größtenteils in Gestalt von Uranvanadat aus. Der Niederschlag wird 3—4mal mit ammoniakalischer Waschflüssigkeit gewaschen und dann in 3%iger Schwefelsäure gelöst (die Anwendung anderer Säuren ist nicht zulässig, da diese Eisen enthalten können; die zu verwendende Schwefelsäure muß ebenfalls auf ihren Eisengehalt geprüft werden).

Aus der schwefelsauren Lösung wird das Uran zwecks Trennung von Vanadium als Phosphat gefällt. Die Lösung wird zu diesem Behuf mit 6 n-Ammoniak bis zum Erscheinen einer bleibenden Trübung neutralisiert und die Trübung in einigen Tropfen (unter Vermeidung eines Überschusses) n-Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird bis auf 40 *ccm* verdünnt, mit 5 *ccm* 6 n-Essigsäure und 15 *ccm* $^1/_3$ m-Lösung von Dinatriumphosphat versetzt. Wenn die Lösung sehr wenig Aluminium enthält, werden zur besseren Koagulation 2 *ccm* einer 5 *mg* Al_2O_3 im *ccm* enthaltenden Alaunlösung zugesetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird 10 Minuten stehengelassen, dann filtriert und 5—6mal mit n-Ammonnitratlösung gewaschen. Das Vanadium wird hierbei vollständig ausgewaschen[1]).

Der Uranphosphatniederschlag wird in heißer Schwefelsäure von 0,2 Vol.-% gelöst und in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit derselben Säure bis zur Marke aufgefüllt.

3. Das Colorimetrieren.

Speziallösungen:

1. 10%ige Lösung von gelbem Blutlaugensalz, enthaltend 1% Natriumsulfit.
2. 0,2%ige Schwefelsäure [2 *ccm* H_2SO_4 (D 1,84) + 1 *l* H_2O.].
3. Uranvergleichslösung: Uranylnitratlösung (eisenfrei), enthaltend etwa 1 *mg* U_3O_8 im *ccm*; der Titer wird genau gewichtsanalytisch bestimmt.

50 *ccm* dieser Vergleichslösung werden mit Ammoniak gefällt. Der Ammoniakniederschlag wird in 2%iger Schwefelsäure gelöst und im Meßkolben mit derselben Säure auf 500 *ccm* aufgefüllt. 1 *ccm* der Lösung enthält 0,1 *mg* U_3O_8.

Apparatur.

Ein Satz Eggertzscher Colorimeter-Cylinder von 30 *ccm* Inhalt.

Der Arbeitsgang.

Zur Herstellung der Vergleichsskala gibt man in sieben Cylinder je 1, 2 ... bis 7 *ccm* der Lösung. In die folgenden zwei Cylinder kommen je 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung. Der Inhalt sämtlicher Cylinder wird mit 0,2%iger Schwefelsäure bis auf 10 *ccm* gebracht, worauf ebenfalls in sämtliche Cylinder gleichzeitig je 5 *ccm* der gelben Blutlaugensalzlösung gegeben werden[2]).

---

[1]) Im Fall von vanadiumfreien Erzen ist die Phosphatfällung überflüssig; der Ammonuranatniederschlag wird in diesem Fall in 0,2%iger Schwefelsäure gelöst und colorimetriert.

[2]) Bei Serienanalysen mit engerem Bereich des erwarteten Urangehaltes kann eine Skala aus nur 5 Cylindern angefertigt werden; in die übrigen Cylinder werden in diesem Fall je 10 *ccm* verschiedener Analysenlösungen gegeben.

Nach Ablauf von 3—4 Minuten werden die Färbungen im reflektierten Licht verglichen. Unter den angegebenen Bedingungen (Einwage 0,5 *g*) entspricht 1 *ccm* der Vergleichslösung 0,1 *mg* U_3O_8 in der Analysensubstanz.

Beim ersten Colorimetrieren wird die Färbungsintensität der untersuchten Lösung im Bereich von zwei benachbarten Cylindern der gegebenen Skala bestimmt. Um genaue Resultate zu erreichen, werden 10 *ccm* der Analysenlösung noch einmal mit einer frisch bereiteten Skala aus drei Cylindern verglichen, von denen die beiden äußeren denjenigen der ersten Skala entsprechen, zwischen denen die Färbungsintensität der Analyse sich befand, der mittlere enthält 0,5 der Stammlösung mehr (bezw. weniger).

Bei der Analyse von Abfällen und anderen industriellen Neben- und Zwischenprodukten, die organische Säuren enthalten können, muß die Einwage zuvor ausgeglüht werden.

Die Auflösung der geglühten Probe erfolgt in einem Gemisch von Salz- und Salpetersäure. Beim Lösen von calciumreichen Produkten wird Schwefelsäure zur Abscheidung des Calciums zugesetzt.

Moskau, Institut für seltene Elemente.

Methode zur indirekten Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren.

Von

Th. I. Pirtea.

[Eingegangen am 14. Dezember 1933.]

Die von F. Field[1]) angegebene Methode, die zur indirekten Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren nebeneinander dient, beruht auf der Tatsache, daß Silberchlorid und -bromid durch Behandeln mit einer verdünnten Kaliumbromid- oder Jodidlösung, in Silberbromid, bezw. -jodid umgewandelt werden.

Diese Methode hat aber verschiedene Nachteile.

Für eine Gesamtanalyse benötigt man erstens drei gleiche Ausgangsproben, von denen die eine zur Gesamthalogenbestimmung dient. Die zweite dient zur Umwandlung des Silberchlorids in Silberbromid mit Hilfe einer verdünnten Kaliumbromidlösung, und die dritte Probe dient schließlich zur Umwandlung des Silberchlorids und -bromids in Silberjodid mit Hilfe einer Kaliumjodidlösung.

---

[1]) Quart. Journ. Chem. Soc. **10**, 234 (1857); vergl. diese Ztschrft. **7**, 469 (1868).

Ein anderer Nachteil besteht darin, daß die Silberhalogenide zehn Stunden dem Einfluß der Alkalibromide, bezw. -jodide ausgesetzt werden müssen. Die Umsetzung erfolgt aber trotzdem nicht quantitativ, so daß die Resultate meist unbefriedigend ausfallen.

Diese Methode wurde später ohne größeren Erfolg von O. Huschke[1]) und von M. Siewert[2]) umgearbeitet.

Im Jahre 1928 veröffentlichten G. G. Longinescu und Th. I. Pirtea[3]) ein auf derselben Grundlage beruhendes Verfahren, das aber infolge neueingeführter Verbesserungen gute Ergebnisse lieferte.

Zur Erzielung einer rascheren und quantitativen Umsetzung wurden zuerst Silberchlorid und -bromid in 10—15%igem Ammoniak aufgelöst; die Lösung wurde mit einer verdünnten Kaliumbromid- oder Jodidlösung versetzt; nach Entfernung des Überschusses an Ammoniak wurde das Silberbromid oder Silberjodid an Stelle des Silberchlorids, bezw. -bromids mit Hilfe von Salpetersäure wieder gefällt.

Ludwig Moser[4]) veröffentlichte 1926 eine Halbmikro-Methode zur indirekten Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren, die auf der in der Hitze leicht erfolgenden Dissoziation der Ammonhalogenide beruht.

Der Übergang eines Silberhalogenids in ein anderes erfolgt durch Erhitzen desselben in einem Tiegel bei Gegenwart eines Ammonhalogenids[5]):

$$NH_4X \rightleftharpoons NH_3 + HX \; (X = Cl, Br, J).$$

Diese Methode wurde in letzter Zeit von Georg Burger[6]) mit gutem Erfolg zur makroanalytischen Bestimmung der Halogenide verwendet, erwies sich aber als umständlich und zeitraubend.

Die von mir vorgeschlagene Methode beruht auf der leichten und quantitativen Löslichkeit der Silberhalogenide in konz. Alkalihalogenidlösungen. Durch genügendes Verdünnen mit Wasser[7]) werden die Silberhalogenide wieder gefällt, und zwar, nach Lösen des Silberchlorids in Kaliumbromidlösung, beim Wiederfällen als Silberbromid und, nach Lösen in Kaliumjodidlösung, als Silberjodid.

---

[1]) Diese Ztschrft. **7**, 434 (1868).

[2]) Vergl. diese Ztschrft. **7**, 469 (1868).

[3]) Bull. de Chim. pure et appl. **31**, 77 (1930); vergl. diese Ztschrft. **86**, 321 (1931).

[4]) Mikrochemie Pregl-Festschrift S. 293 (1929); vergl. diese Ztschrft. **92**, 19 (1933).

[5]) Ludwig Moser und Siegfried Marian, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 1335 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 78 (1927).

[6]) Diese Ztschrft. **92**, 19 (1933).

[7]) A. Vogel, N. Rep. Pharm. **23**, 335 (1874); durch Chem. Zentrbl. **5**, 578 (1874); A. Ditte, Ann. chim. phys. [5] **22**, 551 (1881); C. Schierholz, Monatsh. f. Chem. **13**, 1 (1892); vergl. diese Ztschrft. **35**, 200 (1896).

Arbeitsvorschrift. Aus der Lösung, welche Kaliumchlorid und -bromid enthält, werden die Silberhalogenide mit Hilfe von Silbernitrat ausgefällt und in einen Glasfiltertiegel 1 G 4 Jena, für Halogenbestimmung, abfiltriert. Das Ganze wird bei 130° getrocknet und die Gesamtmenge an Silberchlorid und -bromid gewogen.

Nun versetzt man den im Tiegel befindlichen Niederschlag unter ständigem Umrühren mit einer gesättigten heißen Lösung von Kaliumbromid und filtriert in ein Becherglas, das sich in einer Vakuumfiltriervorrichtung befindet.

Falls der Niederschlag nicht vollständig aufgelöst worden ist, stellt man den Tiegel in eine Porzellanschale und erhitzt im Trockenschrank bis zur vollständigen Auflösung. Nachdem diese erfolgt ist, füllt man den Tiegel mit mit Salpetersäure angesäuertem Wasser und saugt durch. Den durch Salpetersäure ausgefällten Niederschlag von Silberbromid läßt man absitzen, filtriert an der Wasserstrahlpumpe wie vorhin, in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 200 *ccm* Wasser, filtriert wieder, wäscht mit Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert wurde, bis zur vollständigen Entfernung des Kaliumbromids, trocknet und wägt.

Falls die zu analysierende Lösung Kaliumchlorid und -jodid enthält, behandelt man die im Glasfiltertiegel befindlichen Silberhalogenide mit einer heißen gesättigten Kaliumjodidlösung.

Es sei bemerkt, daß man nur die zur Auflösung erforderliche Menge Kaliumjodidlösung benötigt.

Dieses Verfahren kann auch zur Bestimmung sämtlicher Halogenwasserstoffsäuren dienen. In diesem Fall behandelt man den zur Gesamthalogenbestimmung erhaltenen Niederschlag zuerst mit Kaliumbromidlösung und nach vorherigem Wägen mit Kaliumjodidlösung.

Es sei bemerkt, daß die Auflösung der Silberhalogenide viel schwerer in Kaliumbromid- als in Kaliumjodidlösung erfolgt. Infolgedessen ist es ratsam, den Silberhalogenidniederschlag, der aus einem Gemisch von Kaliumchlorid und -jodid stammt, in Kaliumjodid aufzulösen; da man damit eine größere Differenz zwischen beiden Wägungen bekommt, erzielt man folglich auch eine viel größere Genauigkeit der Bestimmung.

Die Berechnung der Ergebnisse erfolgt wie gewöhnlich bei der indirekten Bestimmung eines Gemisches von Halogenwasserstoffsäuren[1]).

Die Tiegel, die zu dieser Bestimmung gedient haben, werden mit einer konz. Kaliumbromid- oder Jodidlösung gereinigt.

---

[1]) Bull. de Chim. pure et appl. **31**, 77 (1930); vergl. diese Ztschrft. **86**, 321 (1931).

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind folgende:

	Angewendet	Ausgewogen	Gefunden
1	0,0348 *g* Cl 0,0789 *g* Br	0,3694 *g* AgCl + AgBr	0,0346 *g* Cl 0,0792 *g* Br
		0,3695 *g* „ „	0,0347 *g* Cl 0,0791 *g* Br
		0,3698 *g* „ „	0,0349 *g* Cl 0,0786 *g* Br
2	0,0104 *g* Cl 0,0158 *g* Br	0,0924 *g* „ „	0,0104 *g* Cl 0,0158 *g* Br
3	0,0709 *g* Cl 0,0789 *g* Br	0,5606 *g* „ „	0,0706 *g* Cl 0,0793 *g* Br
4	0,0355 *g* Cl 0,0424 *g* J	0,3136 *g* AgCl + AgJ	0,0356 *g* Cl 0,0422 *g* J
5	0,0355 *g* Cl 0,0393 *g* Br 0,0646 *g* J	0,3550 *g* AgCl + AgBr + AgJ	0,0355 *g* Cl 0,0394 *g* Br 0,0643 *g* J
		0,3551 *g* „ „ „	0,0354 *g* Cl 0,0394 *g* Br 0,0645 *g* J
		0,3553 *g* „ „ „	0,0356 *g* Cl 0,0388 *g* Br 0,0651 *g* J

Die vorgeschlagene Arbeitsmethode kann, wie die gefundenen Werte beweisen, erstens mit gutem Erfolg zur Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren benutzt werden.

Sie ermöglicht zweitens eine rasche vollständige Umsetzung und vereinigt damit den Vorteil einer leichten Durchführung.

Drittens gewinnt sie an Genauigkeit dadurch, daß sämtliche Umsetzungen mit derselben Probe durchgeführt werden, die zur Gesamthalogenbestimmung gedient hat.

Bukarest, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Qualitativer Nachweis des Wismuts mit schwefelhaltigen organischen Reagenzien.

I. Mitteilung.

Nachweis mit Dimercaptothiodiazol.

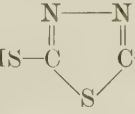
Von

J. V. Dubský und A. Okáč.

Aus dem Chemischen Institut für analytische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn.

[Eingegangen am 18. Dezember 1933.]

A. Jílek[1]) hatte im Jahre 1920 vorgeschlagen, Wismut mit Thioharnstoff nachzuweisen. Die dabei entstehende gelbe Färbung der Salzlösungen des Wismuts ist wohl eine charakteristische Äußerung der Affinität des Wismuts zum Schwefel. Wir haben diese Färbung nicht nur mit Thioharnstoff, sondern auch mit dessen Derivaten (Phenyl-, Phenetidin-, o-, p-Tolyl- und Diphenyl-Thioharnstoff), sowie mit Thiocarbazid und Ammoniumrhodanid, ferner bei einer ganzen Reihe von Dithiocarbamaten ($NH_2CS_2NH_4$, $C_6H_5NHCS_2NH_4$, $C_6H_5NH \cdot NHCS_2NH_4$, $NH_2CH_2CH_2NHCS_2NH_4$, $NH_4OOC \cdot CH_2NHCS_2NH_4$, $NH_4OOC \cdot CH(CH_3)NHCS_2NH_4$ usw.) beobachtet. Bei Mercaptothiodiazolen wird die Verfärbung vertieft.

Dimercaptothiodiazol  gibt mit Wismutsalzen

in saurer Lösung rote Niederschläge, die geeignet sind zur Identifizierung des Wismuts nach der Trennung von den übrigen Elementen der Untergruppe des Kupfers. Diese roten Niederschläge sind für den Wismutnachweis sehr charakteristisch, obgleich keine spezifische Reaktion vorliegt. Sämtliche Kationen der ersten und zweiten Gruppe geben mit der Reagenslösung Niederschläge, deren Färbungen sich jedoch von der intensiv ziegelroten Färbung des Wismutniederschlags wesentlich unterscheiden. Mercuro- und Silbersalze geben blaßgelbe schleimige Niederschläge; Blei-, Antimon- und Stannosalze geben ockergelbe, Cadmiumsalze rein weiße, Kupfersalze gelbbraune und Mercurisalze schwarze Niederschläge, so daß man das rote Wismutsalz mit den anders gefärbten Niederschlägen nicht verwechseln kann. Die Kationen der übrigen Gruppen geben mit dem Reagens weder Niederschläge noch Färbungen. In Gegenwart der Kationen der ersten, bezw. der zweiten Gruppe beobachtet man eine rote bis orangerote Nuance der Niederschläge, und zwar entweder im Beginn ($Cd^{\cdot\cdot}$) oder am Ende der Ausfällung ($Hg^{\cdot\cdot}$), je nach

[1]) Chemické Listy **14**, 165 (1920).

der Löslichkeit der einzelnen Verbindungen. Damit würde die Empfindlichkeit, bezw. die Erfassungsgrenze wesentlich erniedrigt werden, und deshalb ist es vorteilhafter, die Trennung von der Silbergruppe und der Untergruppe des Kupfers wie üblich auszuführen und die neue Reaktion zur sicheren Identifizierung des abgetrennten basischen Wismutsalzes zu benutzen. Das basische Salz wird aus der ammoniakalischen Lösung abfiltriert, auf dem Filter mit Ammoniak gewaschen, in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und diese saure Lösung zur Identifizierung mit der Reagenslösung verwendet.

Auch in den Fällen, in denen die Konzentration der Wismut-Ionen so gering war, daß nach dem Ausfällen mit Ammoniak weder im Reagensrohr noch auf dem Filter ein Niederschlag wahrgenommen werden konnte, war die Reaktion mit dem Mercaptothiodiazol positiv und sehr deutlich zu beobachten. Bei geringen kolloidalen Trübungen ist es sehr leicht zu entscheiden, ob es sich um Schwefel oder um Spuren von Wismutsalz handelt. Mit völliger Gewißheit kann man noch 0,0012 *mg* Bi erfassen. Die Grenzkonzentration ist 1:28000.

Beim Tüpfeln auf Filtrierpapier wird die Erfassungsgrenze wesentlich erniedrigt, aber die Wismutniederschläge zeigen nicht mehr die intensiv rote Färbung und weisen mehr braune Nuancen auf. Dadurch ist die Reaktion nicht mehr so charakteristisch; ihre Bedeutung als Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier ist daher gering. Hingegen gelingt die Reaktion auf der Tüpfelplatte vorzüglich.

Das Dimercaptothiodiazol ist einfach und in guter Ausbeute zu bereiten nach M. Busch[1]). Zu einer Lösung von 10 *g* Hydrazinsulfat in 150 *ccm* Wasser gibt man 20 *g* Schwefelkohlenstoff in 40 *ccm* Alkohol und alsdann portionenweise, unter stetem Schütteln eine Lösung von 11 *g* Kaliumhydroxyd in 100 *ccm* Alkohol. Das gelbe Reaktionsprodukt wird 3 Stunden in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt, das abgeschiedene Kaliumsulfat wird abfiltriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert. Die beim Abkühlen sich abscheidenden weißen Nadeln werden schnell abgesaugt, auf Ton getrocknet und zur Abscheidung der letzten Spuren Schwefel aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute: 8 *g* der rein gelben, durchsichtigen Prismen, neben einer größeren Menge eines weniger schönen Präparats. Schmelzpunkt 173° C im Kupferblock. Das Mercaptothiodiazol ist unlöslich im Wasser, schwer löslich in verdünnten Säuren und in Alkohol, besser löslich in warmem Alkohol, leicht löslich in Äther, verdünnter Alkalihydroxyd-Lösung oder in konz. Ammoniak. Die trockne und reine Substanz ist stabil.

9,00 *mg* Subst.: 1,480 *ccm* N (739 *mm* . 22,8° C) . . 18,45% N
Berechnet für $C_2H_2N_2S_3$ . . . . . 18,65% N

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 2518 (1894).

Die Reagenslösung wird bereitet durch Auflösen von 0,7 *g* Mercaptothiodiazol in 35 *ccm* 0,1 n-Kalilauge (je 1 Mol); die farblose Lösung färbt sich später blaßgelb, reagiert schwach sauer. Man kann sich auch eine alkalische Reagenslösung herstellen durch Auflösen des Mercaptothiodiazols in 2 m-Kalilauge. Diese Reagenslösungen sind in verschlossenen Flaschen gut haltbar, wenn sie auch im Laufe der Zeit gelb werden und möglicherweise eine kleine Menge Schwefel ausscheiden. Zur Reaktion genügen wenige Tropfen des Reagenses.

Die Zusammensetzung des roten Niederschlags schwankt nach der Art der Herstellung. Er ist schwer löslich im Wasser und in verdünnten Säuren; konz. Säuren zerlegen ihn unter Bildung des freien Mercaptothiodiazols, beim Verdünnen oder bei der Neutralisation bildet sich wieder die ursprüngliche rote Verbindung. 2 m-Kalilauge bewirkt Umwandlung in gelbes Pulver.

Aus der alkalischen Lösung des Dimercaptothiodiazols fällt eine saure Lösung von Wismutnitrat die Verbindung $Bi(C_2HN_2S_3)_3$ aus.

0,41 *g* Mercaptothiodiazol, gelöst in 59 *ccm* 0,1 n-Kalilösung; vermischt mit einer Lösung von 0,44 *g* $Bi(NO_3)_3 . 5 H_2O$ in 30 *ccm* Wasser (diese Lösung wurde so weit angesäuert, daß sich das basische Salz eben auflöste).

43,01 *mg* Subst.: 15,13 *mg* Bi_2O_3 . . . . . 31,55% Bi
9,73 *mg* Subst.: 1,084 *ccm* N (739 *mm*, 21,2° C) . . 12,57% N
Berechnet: 31,83% Bi, 12,80% N.

Aus der sauren Lösung des Monokaliumsalzes des Mercaptothiodiazols (1 Mol Thiazol : 1 Mol Kaliumhydroxyd) erhält man Niederschläge mit wechselndem Wismutgehalt.

I. 0,3 *g* Mercaptothiodiazol wurden in einer Lösung von 0,1 *g* Kaliumhydroxyd in 50 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wurde mit überschüssigem sauren Wismutchlorid gefällt.

Gefunden: 35,34% Bi, 9,37% N, 30,10% S.

II. 0,61 *g* Mercaptothiodiazol in 40,7 *ccm* 0,1 n-Kalilauge gelöst, wurden mit 0,66 *g* kryst. Wismutnitrat (gelöst in 30 *ccm* verd. Salpetersäure) ausgefällt.

Gefunden: 32,30% Bi, 14,27% N.

III. 0,24 *g* des Hydrazinsalzes $C_2H_2N_2S_3.N_2H_4$ in 50 *ccm* Wasser wurden mit einer Lösung von 0,24 *g* kryst. Wismutnitrat in 20 *ccm* verd. Salpetersäure ausgefällt.

Gefunden: 36,73% Bi, 11,16% N.

IV. 0,306 *g* Mercaptothiodiazol, in 20,7 *ccm* 0,1 n-Kalilauge gelöst, wurden mit 0,1 *g* Wismutchlorid (gelöst in 2 *ccm* verd. Salzsäure) ausgefällt.

Gefunden: 34,23% Bi, 11,11% N, 31,08% S, 2,57% Cl.
Bi : N : S : Cl = 1 : 5 : 6 : 0,5.

Die Fällungen wurden mit verdünnten Säuren (HCl oder HNO_3) ausgewaschen, 2 Tage auf Ton getrocknet und dann analysiert. Für den qualitativen Nachweis sind die Niederschläge aus sauren Lösungen vorteilhafter; ihre Zusammensetzung ist jedoch nicht konstant, wahrscheinlich handelt es sich um mannigfaltige Gemische von $Bi(C_2HN_2S_3)_3$ und $Bi(C_2HN_2S_3)_2Cl$.

Eine indirekte Methode für die potentiometrische Bestimmung des Nickels.

Von

G. Spacu und **P. Spacu.**

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 30. Dezember 1933.]

Für die potentiometrische Bestimmung des Nickels findet man in der Literatur zwei Methoden angegeben, eine direkte und eine indirekte; beide beruhen auf folgender Reaktion: $Ni^{\cdot\cdot} + 4\,CN' = [Ni(CN)_4]''$.

Nach den Angaben der direkten Methode[1]) titriert man unter gewissen Bedingungen, ein gemessenes Volumen einer bekannten KCN-Lösung mit einer Nickelsalzlösung, deren Titer zu bestimmen ist. Das Ende der Titration ist durch folgende Reaktion angegeben:

$$[Ni(CN)_4]'' + Ni^{\cdot\cdot} = 2\,Ni(CN)_2.$$

Die indirekte Methode[2]) stützt sich auf die Bildung des Komplex-Anions $[Ni(CN)_4]''$ durch Hinzufügen eines Überschusses von KCN-Lösung, und Zurücktitrieren des unverbrauchten Kaliumcyanids mit einer $AgNO_3$-Lösung.

Die von uns hier vorgeschlagene Methode, welche auch eine indirekte ist, beruht auf der Fällung des Nickels durch KSCN und Pyridin als Komplexverbindung $[NiPy_4(SCN)_2]$ nach der von einem von uns gefundenen Reaktion[3]): $NiX_2 + 4\,Py + 2\,SCNK = [NiPy_4(SCN)_2] + 2KX$, und nachherigem Zurücktitrieren des KSCN-Überschusses mit Silbernitrat nach der klassischen potentiometrischen Methode.

Da das Silbernitrat nicht nur mit dem Überschuß von KSCN, sondern auch mit den SCN′ aus der Komplexverbindung $[NiPy_4(SCN)_2]$ reagiert, konnten wir eine direkte Titration in Gegenwart des gebildeten

---

[1]) Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl., S. 132 (1932); Th. Heczko, diese Ztschrft. **78**, 325 (1929).

[2]) Erich Müller und H. Lauterbach, diese Ztschrft. **61**, 457 (1922).

[3]) G. Spacu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **1**, 314 (1922); vergl. diese Ztschrft. **64**, 335 (1924).

Niederschlags nicht ausführen. Aus diesem Grund waren wir genötigt, das Prinzip der indirekten volumetrischen Nickelbestimmungs-Methode[1]) anzuwenden.

Die nach dem Filtrieren des $[NiPy_4(SCN)_2]$-Niederschlags erhaltene Lösung, welche noch Pyridin enthält, wurde mit verdünnter Salpetersäure, in Gegenwart von Methylorange als Indikator, bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Dieses ist unbedingt notwendig, da das Pyridin einen Polarisationseinfluß auf die Silberelektrode ausübt, während die gebildete Pyridin-Salpetersäure-Verbindung ($Py.HNO_3$) eine normale Titration ohne jeden Einfluß auf die Elektrode erlaubt. In der Tat zeigten alle vorherigen Versuche, KSCN-Lösungen durch Silbernitrat in Gegenwart von $Py.HNO_3$ zu titrieren, daß sowohl der Äquivalenzpunkt, als auch der Potentialsprung unverändert bleiben.

Ausführung der Methode. Man versetzt in einem Meßkolben von 100 *ccm* (15° C) die Nickelsalzlösung (10 *ccm*) mit einem gemessenen Volumen (20 *ccm*) einer bekannten 0,1 m-KSCN-Lösung, damit SCN' in Überschuß ist, und mit 0,5 *ccm* Pyridin. Man läßt den gebildeten Niederschlag von $[NiPy_4(SCN)_2]$ sich absetzen, füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf, schüttelt gut um und filtriert dann durch ein trockenes quantitatives Filter. Aus dieser Lösung mißt man mit einer Bürette genau 50 *ccm* ab; der Pyridinüberschuß in dieser Lösung wird mit HNO_3 in Gegenwart von Methylorange als Indikator neutralisiert. Nach Hinzufügen von 30—40 *ccm* Wasser wird der Überschuß von KSCN mit einer 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung nach der klassischen potentiometrischen Methode titriert.

Das Berechnen der Nickelmenge in der benutzten Lösung erfolgt nach der oben erwähnten Reaktion.

Die Silbernitratlösung, deren Titer gravimetrisch bestimmt wurde, diente zur Bestimmung des Titers der Kaliumrhodanidlösung auf potentiometrischem Wege.

Einige Ergebnisse von nach der von uns vorgeschlagenen Methode ausgeführten potentiometrischen Titrationen sind in folgenden Tabellen angegeben.

Der Potentialsprung wurde bei der angewendeten Reagensmenge mit 0,1 *ccm* hervorgerufen. Der absolute Fehler dieser Methode überschreitet nicht den Wert von 0,3%. Die in den Tabellen angeführten Titrationen wurden mit einer von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt[2]) beschriebenen Kompensationsanordnung verfolgt, welche die Ablesung der Potentiale bis auf einige Zehntelmillivolt gestattet.

[1]) G. Spacu, a. a. O. S. 325.

[2]) Ztschrft. f. Instrumentenkunde **19**, 249 (1899); Elektrotechn. Ztschrft. **20**, 643 (1899).

Tabelle I.

V *ccm*	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 46		
1	— 41,9		
2	— 35		
3	— 26,5		
4	— 12,7		
5	+ 20,63	82,7	
5,1	+ 28,9	142	
5,2	+ 43,1	259	
5,3	+ 69	1998	Maximum
5,4	+ 268,8	252	
5,5	+ 294		
6	+ 330		
8	+ 363,6		

Gefunden: 5,348 *ccm*;
berechnet: 5,362 *ccm*

Tabelle II.

V *ccm*	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 49		
1	— 42		
2	— 33		
3	— 27		
4	— 11		
5	+ 40,8	77	
5,1	+ 48,5	145	
5,2	+ 63	342	
5,3	+ 97,2	1893	Maximum
5,4	+ 286,5	256	
5,5	+ 312,1		

Gefunden: 5,348 *ccm*;
berechnet: 5,362 *ccm*

Tabelle III.

V *ccm*	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 48,3		
1	— 39		
2	— 32,8		
3	— 26,5		
4	— 9,4		
5	+ 25,9	54	
5,1	+ 31,3	168	
5,2	+ 48,1	539	
5,3	+ 102	1875	Maximum
5,4	+ 289,5	189	
5,5	+ 308,4		

Gefunden: 5,344 *ccm*;
berechnet: 5,362 *ccm*

Tabelle IV.

V *ccm*	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 51		
1	— 41,1		
2	— 36,2		
3	— 29		
4	— 10,4		
5	+ 37,8	82	
5,1	+ 46	160	
5,2	+ 62	380	
5,3	+ 100	1820	Maximum
5,4	+ 282	216	
5,5	+ 303,6		

Gefunden: 5,347 *ccm*;
berechnet: 5,362 *ccm*

Da die Fällung des Nickels als $[NiPy_4(SCN)_2]$ bei großen Verdünnungen (0,0587 *g* Ni/*l*) quantitativ stattfindet, ergibt sich, daß die angegebene potentiometrische Methode eigentlich nur von der Grenztitration von SCN' mit $AgNO_3$ abhängt. Demzufolge kann diese neue Methode mit Erfolg für die potentiometrische Nickelbestimmung aus 0,1—0,001 m-Lösungen benutzt werden. Indirekte potentiometrische Methoden für

Co, Mn, Cd, Cu und Zn, welche auch auf den von einem von uns gefundenen Reaktionen[1]) dieser Elemente beruhen und auf dasselbe Prinzip gegründet sind, werden wir in Kürze veröffentlichen.

Tabelle V.

V *ccm*	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 56,5		
1	— 45		
2	— 39,5		
3	— 31,9		
4	— 13,5		
5	+ 13	72	
5,1	+ 20,2	260	
5,2	+ 46,2	438	
5,3	+ 90	1824	Maximum
5,4	+ 272,4	246	
5,5	+ 297	120	
5,6	+ 309		

Gefunden: 5,340 *ccm*;
berechnet: 5,362 *ccm*

Tabelle VI.

V *ccm*	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 54		
1	— 40		
2	— 32		
3	— 22,2		
4	— 10		
5	+ 29	45	
5,1	+ 33,5	131	
5,2	+ 46,6	564	
5,3	+ 103	1790	Maximum
5,4	+ 282	240	
5,5	+ 306	105	
5,6	+ 316,5		

Gefunden: 5,344 *ccm*;
berechnet: 5,362 *ccm*

Über die Fällungsbedingungen von Zinksulfid und Aluminiumhydroxyd und über ein Verfahren zur gravimetrischen Trennung des Zinks von Aluminium.

Von

C. Mayr.

[Eingegangen am 29. Januar 1934.]

Unter obigem Titel hat Herr I. N. Frers im Juli vorigen Jahres der Schriftleitung dieser Zeitschrift eine Arbeit eingereicht, die im November veröffentlicht wurde[2]). In dieser Arbeit gibt der Verfasser an, daß die für die Fällung des Zinks als Sulfid so wichtige Wasserstoff-Ionen-Konzentration in früheren Arbeiten nicht genau genug bestimmt sei. Dies stimmt mit den Tatsachen keineswegs überein. Denn bereits

[1]) G. Spacu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj, **1**, 284, 348, 538 (1922); **3**, 415 (1927); **4**, 431 (1928); vergl. diese Ztschrft. **64**, 330, 337 (1924), **71**, 97 (1927), **74**, 188 (1928).

[2]) Diese Ztschrft. **95**, 1 u. 113 (1933).

H. A. Fales und Gertrud M. Ware[1]) haben in ihrer im Jahre 1919 erschienenen Arbeit sehr genaue Bestimmungen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösungen durchgeführt, aus denen sie das Zink als Sulfid ausfällten. Ferner veröffentlichten C. E. F. Jeffreys und Ernest H. Swift[2]) am 5. August 1932 eine Arbeit, die ebenfalls die Fällung des Zinks als Sulfid zum Gegenstand hat. Sie fällen das Zink aus einer Natriumsulfat-Natriumhydrosulfat enthaltenden Lösung und führen Seite 3223 — 15 Beispiele an, in denen sie die p_H-Werte der Lösungen vor und nach dem Fällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff genauestens angeben. Ebenso ging dieser Zeitschrift am 3. Februar 1933 eine Arbeit von mir[3]) zu, welche dasselbe Gebiet behandelt. Nach dem Angeführten ist Herr Frers wohl nicht berechtigt, die ersten genauen p_H-Messungen bei Fällungen des Zinks als Zinksulfid für sich in Anspruch zu nehmen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. M. Hartmann.

Elektro-Capillaranalyse hat W. Kopaczewski[4]) ein Verfahren benannt, das er, z. T. mit verschiedenen Mitarbeitern, ausgebildet hat, bei dem der Einfluß der elektrischen Ladung kolloidaler Farbstoffe auf ihre capillare Steighöhe eine Rolle spielt. Die Methode beruht darauf, daß man aus demselben Bogen Filtrierpapier geschnittene Streifen $1 \times 2{,}5\ cm$ in die in Krystallisierschälchen befindlichen Flüssigkeiten (0,1%ige Lösungen der Farbstoffe in destilliertem Wasser und in Lösungen von Kolloiden oder Elektrolyten) einhängt und nach 24 Stunden die Steighöhe mißt.

Während in destilliertem Wasser negativ geladene Farbstoffe fast ebenso hoch steigen wie destilliertes Wasser und Farbstoffe mit positiver Ladung in so starker Verdünnung[5]) nur eine sehr geringe Steighöhe

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 487 (1919); vergl. diese Ztschrft. **61**, 420 (1922).

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 3219 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 167 (1933).

[3]) Diese Ztschrft. **92**, 166 (1933).

[4]) W. Kopaczewski, Compt. rend. **180**, 1530 (1925); vergl. diese Ztschrft. **75**, 401 (1928); **83**, 375 (1930). — W. Kopaczewski und W. Szukiewicz, Compt. rend. **184**, 1443 (1927). — W. Kopaczewski und M. Rosnowski, Compt. rend. **185**, 450 (1927). — W. Arciszewski, E. Czarnecki, W. Kopaczewski und W. Szukiewicz, Protoplasma **3**, 345 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 2366 (1928).

[5]) In konzentrierteren Lösungen verschwinden diese auf der verschiedenen Ladung beruhenden Unterschiede. Dann kommt nur die einfache Capillarwirkung zur Geltung.

zeigen, bewirken andere in der Lösung befindliche Kolloide und Ionen infolge der Veränderung der Ladung der Oberflächenspannung usw. charakteristische Änderungen der Steighöhen.

So veranlaßt z. B. Eisen selbst in einer Verdünnung von $^1/_{1000000}\,m$ bei einem positiv geladenen Farbstoff fast die gleiche Steighöhe, die ein elektronegativer Farbstoff zeigt.

L. Vitali[1]) hat diese Methode zur Untersuchung von Mineralwässern angewendet und berichtet in zwei Abhandlungen ausführlich über seine Beobachtungen beim Vergleich von destilliertem Wasser mit Mineralwasser.

Von denselben sei angeführt, daß er empfiehlt, nicht erst nach 24 Stunden, sondern nach 1, 2, 5 und 24 Stunden die Steighöhen zu messen. Er fand nämlich nach kürzeren Zeiten Unterschiede, die sich bei längerer Dauer des Versuchs verloren.

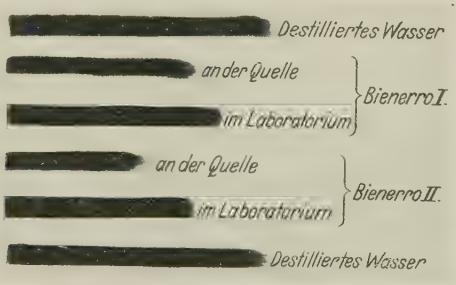


Abb. 16.

Weiter fand er Unterschiede bei direkter Beobachtung nach 3 Stunden an der Quelle und bei unter sonst gleichen Bedingungen angestellten Versuchen mit in Flaschen aufbewahrtem Wasser im Laboratorium. Die Abb. 16 zeigt die Ergebnisse derartiger Versuche mit dem Wasser zweier Quellen. Obgleich Vitali die Analysen der untersuchten Mineralwässer und die elektrocapillaren Steighöhen angibt, zieht er spezielle Schlüsse, die etwa Zusammenhänge erkennen lassen, noch nicht, verweist vielmehr in dieser Hinsicht auf spätere Mitteilungen. Nur in einem Fall erwähnt er den Gehalt an Kieselsäure, in einem anderen den Eisengehalt als Beeinflussungsmöglichkeit.

Vitali weist ferner darauf hin, daß man den Vergleich des elektrocapillaren Verhaltens der Mineralwässer statt mit destilliertem Wasser auch mit künstlichen Salzlösungen, die der Zusammensetzung des Mineralwassers entsprechen, ausführen kann. Die Unterschiede sind dann aber weniger groß. Vielleicht aber bietet, falls man die Salzlösung dem Mineralwasser genau analog macht, gerade diese Art der Untersuchung Anhaltspunkte über die Form, in der gewisse Stoffe gelöst sind, bezw. dafür, ob sie als Kolloide vorliegen. W. M. Hartmann.

[1]) Giorn. di Biol. Appl. Ind. Chim. ed Alimentare **2**, Nr. 3 (1932).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fresenius. W. Dehio. M. Frommes.

Über den Einfluß von Ammonchlorid auf die Vollständigkeit der Fällung mit Schwefelwasserstoff hat Leo Lehrman[1]), z. T. gemeinsam mit Harold Weissberg, Studien angestellt. Die maximale Konzentration an Salzsäure, bei der Schwefelwasserstoff noch eine Fällung bewirkt, ist bei $As^{'''}$, $Hg^{''}$ und $Cu^{''}$ 12 n, bei $Sb^{'''}$ 7,9 n, bei $Bi^{'''}$ 3,6 n, bei $Sn^{''''}$ 3,3 n, bei $Sn^{''}$ 2,6 n. Neutralisiert man solche Lösungen mit NH_4OH, dampft ein und macht sie 0,3 n an HCl, so wird nur $Sn^{''''}$ mit Schwefelwasserstoff unvollständig gefällt, auch Blei und Cadmium werden in 0,3 n-HCl-Lösung bei Gegenwart größerer Mengen von NH_4Cl nur unvollständig gefällt.

Durch Eindampfen mit Salpetersäure kann man bei Blei, Cadmium und $Sn^{''''}$ die hemmende Wirkung von NH_4Cl beseitigen. Andere Ammonsalze beeinflussen die Vollständigkeit der Fällung nicht.

W. Fresenius.

Zur Trennung der Metalle der Kupfergruppe empfehlen C. Candea und L. I. Sauciuc[2]), das Quecksilber direkt aus der Königswasserlösung mit $SnCl_2$ auszufällen, das Blei als Chromat abzuscheiden und von mitgefallenem $(BiO)_2Cr_2O_7$ durch Lösen in Natronlauge zu trennen, das Kupfer wie üblich als $Cu_2(CNS)_2$ niederzuschlagen (wobei als Reduktionsmittel Na_2SO_3 empfohlen wird) und im Filtrat das Cadmium als CdS auszufällen. W. Fresenius.

Zur qualitativen Trennung von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt empfiehlt Lemarchands[3]), die Lösung der Chloride mit 20%iger Natronlauge, dann mit festem Natriumperborat zu versetzen. Zink bleibt als Zinkat in Lösung und kann im Filtrat durch Schwefelwasserstoff als weißer ZnS-Niederschlag erhalten werden. Den durch Bildung von MnO_2 schwarzen Niederschlag behandelt man nach dem Auswaschen mit 20%iger Salpetersäure, die das Mangandioxyd unangegriffen läßt, während Nickel und Kobalt als Nitrate in Lösung gehen. Man neutralisiert mit Kalilauge und weist in einem Teil das Kobalt, nach Ansäuern mit Essigsäure, mit Kaliumnitrit, in einem anderen das Nickel als $Ni(OH)_3$ nach, indem man in KCN löst und dann Brom und Natronlauge zufügt. Das Mangan in dem in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag wird durch Schmelzen mit Na_2CO_3 als Manganat identifiziert. W. Fresenius.

Für die Ausführung der Aluminiumreaktion mit Kobalt auf trocknem Wege gibt C. Otto[4]) folgende Vorschrift an. Das gefällte Aluminiumhydroxyd wird in wenig Salpetersäure gelöst; die Lösung wird mit wenigen Tropfen Kobaltnitratlösung versetzt und wieder gefällt. Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt und mittels

[1]) Journ. chem. Education **10**, 50 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3220 (1933). — [2]) Bulet. Societ. de Chimie din România **14**, 69 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 973 (1933). — [3]) Bull. soc. chim. de France [4] **35**, 1666 (1924). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 1604 (1926).

Glasstabs mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure befeuchtet; der mit der schwefelsauren Lösung des Niederschlags getränkte Teil des Filters wird am Platindraht verascht und geglüht. Aluminium veranlaßt die bekannte ungeschmolzene blaue Masse.

Gefällte Kieselsäure, die am leichtesten mit Aluminiumhydroxyd verwechselt werden kann, löst sich nicht in der konz. Schwefelsäure und liefert bei starkem Erhitzen eine geschmolzen durchscheinende blaue Masse, die von der Aluminium-Kobaltoxydmasse leicht zu unterscheiden ist. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silicium und Aluminium soll sich eine Kobaltsilicatperle bilden, während der übrige Teil des Drahtes mit der ungeschmolzenen blauen Aluminium-Kobaltoxydmasse bedeckt sein soll. W. Fresenius.

Zur Prüfung von Magnesiumsalzen auf Schwermetalle schreiben das Deutsche Arzneibuch und die Russische Pharmacopöe vor, in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid zu prüfen, wobei keine Bräunung eintreten darf. G. Kogan[1]) weist darauf hin, daß unter diesen Bedingungen auch Eisen eine auf Zusatz von Salzsäure verschwindende Bräunung hervorruft, die er als nicht zu den Schwermetallen, auf die hier geprüft werden soll, gehörig ansieht. Deshalb ist nach seiner Meinung die Prüfung in salzsaurer Lösung auszuführen. W. Fresenius.

Als Reagens auf Alkalimetalle empfehlen Y. Volmar und M. Leber[2]) die Pikrolonsäure, deren wäßrige 0,02 n-Lösung nicht nur die Erdalkalien[3]), sondern auch die Alkalien (außer Lithium) fällt. Man kann somit Kalium und Natrium von Lithium mit diesem Reagens trennen. Eine 0,08 n-KCl- und eine 0,1 n-NaCl-Lösung geben innerhalb ½ Stunde die Reaktion. Die Kaliumreaktion ist 3—4mal so empfindlich wie die mit Pikrinsäure. W. Fresenius.

Zum Neutralisieren von Lösungen empfiehlt L. Rosenthaler[4]) Calciumcarbonat. Man setzt dasselbe im Überschuß zu und filtriert. Das Verfahren ist nicht anwendbar, wenn die betreffende Säure das Calciumcarbonat nicht löst. (Auch dann nicht, wenn der $CaCO_3$-Überschuß fällend wirkt. W. F.) W. Fresenius.

Über die Löslichkeit des Chlor- und Bromsilbers in Kaliumrhodanidlösung macht K. Scheringa[5]) Mitteilungen. AgBr wird von einer 5%igen Kaliumrhodanidlösung wesentlich leichter gelöst als AgCl, was zum Nachweis von Cl neben Br dienen kann. Auf dieser Leichtlöslichkeit beruht auch die von J. M. Kolthoff[6]) beobachtete Erscheinung, daß die Ferrirhodanidfärbung durch AgBr verschwindet. Aus einer verdünnten Lösung von Chlorsilber in Kaliumrhodanidlösung krystallisiert AgCNS aus, was zum mikrochemischen Nachweis von Silber dienen kann. W. Fresenius.

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **69**, 449 (1928). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **17**, 366 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 253 (1933). — [3]) Diese Ztschrft. **86**, 98 (1931); **88**, 417 (1932). — [4]) Pharm. Zentralhalle **74**, 288 (1933). — [5]) Chem. Weekbl. **30**, 92 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2282 (1933). — [6]) Pharm. Weekbl. **54**, 761 (1917).

Stickoxyde. L. W. Marrison[1]) hat die Reaktion nach H. Molisch[2]) zum Nachweis von Stickoxyden in Schwefelsäure benutzt, wobei er durch einen Zusatz von Rohrzucker die Empfindlichkeit der Reaktion so weit erhöht, daß dieselbe von ihm mit 1:1 Million angegeben wird. Man mischt dazu 1 *ccm* einer 1%igen wäßrigen Rohrzuckerlösung mit 0,5 *ccm* einer 5%igen alkoholischen α-Naphthollösung und schichtet das Reagens über 2 *ccm* Schwefelsäure; dabei entsteht normalerweise ein violetter Ring, während bei Anwesenheit von 5:1 Million Stickoxyden sich die Säure grün färbt und bei 0,06% die obere Schicht eine gelbe Farbe annimmt. In gleicher Art wirken auch Nitrite, wenn man 2 *ccm* der nitrithaltigen Lösung mit dem Reagens mischt und über Schwefelsäure schichtet.

Störend auf den Ausfall der Reaktion wirken zweiwertiges Eisen, sowie Chromate und Molybdänsäure. Um Schwefelsäure nitritfrei zu erhalten, leitet man 24—36 Stunden Luft durch dieselbe.

W. Dehio.

Zum Nachweis von Persulfaten empfiehlt G. Denigès[3]) die bekannte Manganreaktion von H. Marshall[4]) bei Gegenwart eines Silbersalzes. Setzt man zu einigen *cg* der zu prüfenden Substanz 5 *ccm* der nachstehenden Reagenslösung, kocht auf und läßt ½ Minute stehen, so tritt die charakteristische Permanganatfarbe auf. Reagens: 2 *ccm* einer 0,4%igen Lösung von $KMnO_4.7\,H_2O$, 2 *ccm* einer 3%igen $AgNO_3$-Lösung, 50 *ccm* Wasser und 5 *ccm* konz. Schwefelsäure werden gemischt und auf 100 *ccm* aufgefüllt. W. Fresenius.

Die Überführung von Blausäure in Rhodanid kann nach L. Rosenthaler[5]) ausgeführt werden durch 2 Minuten langes Kochen der zu untersuchenden Lösung mit etwas kolloidem Schwefel und so viel Natronlauge, daß die Flüssigkeit beim Kochen gelb wird. Säuert man nach dem Abkühlen mit Salpetersäure an, so erhält man mit Ferrisulfat Rotfärbung. W. Fresenius.

Organische Reagenzien in der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe sind neuerdings wieder von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden.

G. Denigès[6]) empfiehlt das Formaldoxim als empfindliches Reagens auf die Metalle der Eisengruppe speziell auf Mangan.

Das Reagens ist seinerzeit von A. Bach[7]) zum Nachweis kleiner Kupfermengen angegeben worden, aber wenig in Aufnahme gekommen, vielleicht weil die Reaktion nur in sehr verdünnten Lösungen eintritt, vielleicht weil sie eine vorherige Abscheidung der Metalle der Eisengruppe erfordert. Zur Kupferreaktion bemerkt Denigès, daß sie in der Kälte langsam, beim Eintauchen in siedendes Wasser in den unteren Teilen des Reagensglases verblaßt, nur an der Oberfläche bestehen bleibend. Beim Durchschütteln mit Luft erscheint die violette Farbe wieder.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 110 T (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **26**, 369 (1887). — [3]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **71**, 110 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1556 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 418 (1904). — [5]) Pharm. Zentralhalle **74**, 289 (1933). — [6]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **70**, 101 (1932). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **40**, 459 (1901)

Denigès benutzt zur Herstellung des Reagenses nicht wie Bach Formaldehyd, dessen Gehalt man erst jedesmal bestimmen muß, sondern Trioxymethylen, von dem man 3 *g* neben 7 *g* Hydroxylaminchlorhydrat in 15 *ccm* Wasser unter Schütteln und Erhitzen bis zum Sieden löst.

Zur Prüfung auf Metalle der Eisengruppe gibt man zu 10 *ccm* der betreffenden Lösung einen Tropfen der Formaldoximlösung und 2 Tropfen 10 n-Natronlauge oder Ammoniak. Beim Schütteln gibt Mangan sofort eine orangerote, auch bei Wasserbadhitze beständige, Nickel[1]) eine intensiv gelbe, in der Kälte beständige, auf dem Wasserbad nach 2 Minuten in Violett übergehende, Kobalt eine strohgelbe, kalt und heiß beständige, Eisen erst nach 2—3 Minuten eine rotviolette, langsam intensiver werdende violette Färbung. Sie verschwindet bei 2minutigem Eintauchen in kochendes Wasser unter Bildung eines rotbraunen Niederschlags.

Ch. C. Fulton[2]) schlägt zum Nachweis sehr kleiner Kupfermengen eine alkoholische, mit Ammoniak versetzte Lösung von β-Naphthol vor. (0,04 *g* in 2 *ccm* Alkohol gelöst und mit 0,5 *ccm* aufs Dreifache verdünntem Ammoniak versetzt.) Gibt man zu dieser frisch bereiteten Lösung 5 *ccm* der wäßrigen, auf Kupfer zu prüfenden Lösung hinzu, so entsteht nach einiger Zeit eine grünliche oder gelbliche Färbung. Die Reaktion tritt nur mit Lösungen ein, die weniger als 1 Teil Cu in 1000 Teilen enthalten. Andernfalls wird sie durch die blaue Färbung der ammoniakalischen Kupferlösung verdeckt.

L. Thiébaut[3]) gibt eine Anzahl von Spezialreagenzien für das analytische Laboratorium an[4]). Für $Mg^{\cdot\cdot}$ empfiehlt er Magneson (ohne Angabe der Zusammensetzung), für $Mo^{\cdot\cdot\cdot}$ in saurer Lösung α-Benzoinmonoxim; Weinsäure und Fluorwasserstoff dürfen nicht zugegen sein. $W^{\cdot\cdot\cdot}$ wird von α-Benzoinmonoxim ebenfalls gefällt, kann aber als Cinchoninverbindung bestimmt werden. 1, 2, 5, 8-Tetrahydroxyanthrachinon liefert mit $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Be^{\cdot\cdot}$ blaue Niederschläge. Der $Be^{\cdot\cdot}$-Lack ist nur in 0,25 n-Natronlauge beständig. Brom bleicht den Mg-Lack. In schwach saurer Lösung gibt $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ einen roten Niederschlag. Nitrobrucichinonhydrat gibt mit $Sn^{\cdot\cdot}$ als Tüpfelreaktion eine braunviolette Färbung. Na-Dihydroxyltartratosazon fällt $Ca^{\cdot\cdot}$ auch neben der 10fachen Menge $Mg^{\cdot\cdot}$ aus.

T. Pavolini[5]) empfiehlt das 2, 3-Diaminophenazin zum Nachweis folgender Schwermetalle. Eine alkoholische Lösung des Chlorhydrats gibt mit neutralen wäßrigen Lösungen von $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ rote, mit $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ gelbe oder orange Niederschläge. Eisen und größere Mengen von Ammonsalzen sind vorher zu entfernen.

---

[1]) Hinsichtlich der colorimetrischen Nickelbestimmung neben viel Kobalt vergl. diese Ztschrft. **96**, 211 (1934). — [2]) Americ. Journ. Pharm. **105**, 62 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3601 (1933). — [3]) Chem. Age **28**, 411 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 747 (1933). — [4]) Ich führe sie nur so weit an, als sie in dieser Zeitschrift nicht schon für alle angegebenen Zwecke mitgeteilt sind. W. F. — [5]) Industria chimica **8**, 692 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1399 (1933).

Zum Nachweis kleinster Nickelmengen kann man nach Ed. C. Righellato[1]) Dimethylglyoxim nicht verwenden, da seine Nickelverbindung in Wasser etwas löslich ist. In diesem Fall muß man Furildioxim, dessen Nickelkomplex eine Wasserlöslichkeit von $1:1.10^6$ hat, oder das von F. W. Atak[2]) vorgeschlagene α-Benzildioxim verwenden.

Zur Unterscheidung von Arsen- und Antimonflecken benutzt man frisch bereitete Natriumhypochloritlösung, die erstere löst, letztere ungelöst läßt. Diese Reaktion versagt bei älterer Hypochloritlösung[3]). L. Rosenthaler[4]) macht deshalb darauf aufmerksam, daß sich auch Pantosept[5]) zur Unterscheidung beider Arten von Flecken eignet. Von einer 10%igen Pantoseptlösung werden Arsenflecken sofort, Antimonflecken nur langsam (völlig erst nach mehreren Stunden) gelöst.

W. Fresenius.

Zinn. Über die Bestimmung von Zinn in Eisen und Stahl wird von J. A. Scherrer[6]) berichtet. Zinn findet sich nicht häufig in Eisenerzen und bisher ist es selten Eisenlegierungen zugesetzt worden. Es ist jedoch eine häufige, vielleicht eine stete Verunreinigung von Flußeisen, das unter Mitverwendung von zinnhaltigem Schrott hergestellt worden ist. Außerdem ist Zinn eine gewöhnliche Verunreinigung der Wolframerze, und durch den Zusatz von Ferrowolfram gelangt es in Schnelldrehstähle. Im allgemeinen beträgt die Zinnmenge in Gußeisen, Kohlenstoffstählen und den meisten legierten Stählen nicht mehr als 0,01%; Schnelldrehstähle enthalten zuweilen bis 0,05% Zinn. — Die Wirkung kleiner Mengen Zinn auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl ist noch nicht erschöpfend untersucht, aber die Meinung gewinnt an Boden, daß Zinn nicht unbeachtet bleiben darf. Näheres hierüber siehe bei W. Keller[7]) und bei H. J. Frensh und T. G. Digges[8]).

In welcher Form das Zinn in Eisen und Stahl vorkommt, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Es bestehen jedoch kaum Zweifel darüber, daß es großenteils in fester Lösung vorhanden ist. Intermetallische Verbindungen, wie Fe_3Sn und $FeSn_2$, werden in dem Eisen-Zinn-Gleichgewichtdiagramm angezeigt. Es dürfte kaum möglich sein, daß Zinn als Carbid oder Nitrid vorhanden ist oder daß das Oxyd und andere Sauerstoffverbindungen des Zinns in geschmolzenem, Kohlenstoff enthaltenden Stahl existenzfähig sind. — Die hauptsächlichsten Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Zinn in Eisen und Stahl sind folgende:

1. Fällung als Sulfid und Glühen zu Oxyd;
2. Reduktion zu Zinn (2) und darauffolgende Oxydation zu Zinn (4) mittels einer Jodlösung von bekanntem Wirkungswert.

Der Verfasser hat sich in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich mit der jodometrischen Methode beschäftigt. Es mag scheinbar genügen und

[1]) Chem. Age **28**, 574 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1221 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **53**, 620 (1914). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 512 (1916). — [4]) Pharm. Zentralhalle **74**, 288 (1933). — [5]) Natriumsalz der Dichlorbenzolsulfamid-p-carbonsäure. — [6]) Bureau Standards Journ. Research Paper **8**, Nr. 415, S. 309 (1932). — [7]) Stahl u. Eisen **49**, 138 (1929). — [8]) Trans. Americ. Soc. Steel Treat. **13**, 919 (1928).

es ist tatsächlich auch empfohlen worden, Kohlenstoffstähle in Salzsäure oder Schwefelsäure unter nicht oxydierenden Bedingungen zu lösen und diese Lösungen mit einer Jodlösung von bekanntem Wirkungswert zu titrieren. Solche Methoden geben jedoch unzuverlässige Resultate. Bei manchen Stählen erhält man zu hohe Zahlen für Zinn, weil Jod von Gasen oder anderen Verbindungen, die aus Verunreinigungen des Stahles entstanden sind, verbraucht wird. Bei anderen Stählen sind die Resultate aus bisher noch unbekannten Gründen zu niedrig. Etwas bessere, aber noch fehlerhafte Zahlen erhält man, wenn die Eisenlösung mit Blei oder mit Blei und Antimon(3)-chlorid gekocht wird, wie bei der Reduktion der gereinigten Zinnlösung unten angegeben ist. Als Jod verbrauchende Substanzen sind zu erwähnen: Sulfide und Reduktionsverbindungen von Vanadin, Molybdän und Chrom; Wolfram stört ebenfalls, denn während des Reduktionsvorganges wird es zu einer gefärbten Verbindung reduziert, welche den Endpunkt beim darauffolgenden Titrieren unsicher macht. Hieraus geht hervor, daß das Zinn vor der jodometrischen Titration von den anderen Metallen getrennt werden muß. Die einfachste Methode zur Trennung des Zinns von Eisen, sowie von Chrom, Vanadin und Wolfram ist die durch Fällung als Sulfid. Zinn wird aber durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt, wenn die Eisenprobe in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst worden ist. Zuerst hat man diese Tatsache auf die Schwierigkeit, die Lösung auf den geeigneten Säuregehalt einzustellen, zurückgeführt. Bei Versuchen mit Lösungen von reinen Eisen(2)- und Eisen(3)-salzen, welchen bekannte Mengen von Zinn und Säure zugesetzt waren, fand man, daß die Zinnfällung vollständig war, auch wenn viel mehr Säure als in den Lösungen der Stahlproben vorhanden war. Beispielsweise wurde das Zinn vollständig gefällt, wenn in 500 *ccm* Lösung neben 10 *g* Eisen als Eisen(2)-sulfat 15 *ccm* Schwefelsäure vorhanden waren. Weitere Forschungen ergaben, daß die unvollständige Fällung durch die Gegenwart organischer, aus Carbiden entstandener Verbindungen, verursacht worden ist, die mit dem Zinn beständige Komplex-Ionen bilden. Eisen- und Stahlproben mit beträchtlichen Mengen von Carbiden oder anderen Kohlenstoffverbindungen, welche durch verdünnte, nicht oxydierende Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt werden, geben schlechtere Resultate als Material mit ungebundenem Kohlenstoff oder mit in diesen Säuren unlöslichen Carbiden. Die Komplexverbindung ist so beständig, daß sie sogar der Oxydation durch Permangansäure widersteht. Nach dem Lösen der Eisen- und Stahlproben in Salpetersäure kann das Zinn durch Schwefelwasserstoff jedoch vollständig gefällt werden, vermutlich, weil durch die Salpetersäure die Bildung von störenden organischen Substanzen verhindert wird. Manche Stähle, welche in Salpetersäure allein unlöslich sind, lösen sich leicht bei Zusatz von etwas Flußsäure. Bei der Zinnbestimmung darf Flußsäure jedoch nicht angewendet werden, weil dann die Fällung mit Schwefelwasserstoff nicht vollständig ist[1]), selbst wenn Borsäure zugefügt wird. Die Anwendung von Phosphorsäure in

[1]) Franz Fischer und K. Thiele, Ztschrft. f. anorg. Chem. 67, 302 (1910).

Verbindung mit Schwefelsäure, die zur Lösung von wolframhaltigen Stählen zweckmäßig zu sein scheint, führt ebenfalls zur unvollständigen Fällung des Zinns durch Schwefelwasserstoff[1]). Wenn nennenswerte Mengen Wolfram und Vanadin vorhanden sind, muß man vor der Schwefelwasserstoff-Fällung Weinsäure zugeben, um die teilweise Ausfällung dieser Elemente zu verhindern. — Durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird das Zinn zusammen mit Kupfer, Molybdän, Antimon und Arsen ausgefällt. Antimon und Arsen, welche normalerweise nur in kleinen Mengen vorhanden sind, verhindern die genaue Bestimmung der kleinen hier in Betracht kommenden Zinnmengen nicht. Molybdän stört jedoch und muß entfernt werden. Zinn kann von Molybdän leicht durch Behandlung der Lösung mit einem Überschuß von Ammoniak getrennt werden; Zinn fällt vollständig aus, während Molybdän (und auch Kupfer) ganz oder fast ganz in Lösung bleiben. Die kleinen Kupfermengen, die normalerweise in Stählen vorhanden sind, stören nicht. Bei diesen Fällungen gibt man vorteilhaft Eisen(3) zu; das mit Ammoniak entstehende Eisenhydroxyd wirkt als Sammler vom Zinn und erleichtert die nachfolgende Auflösung des Niederschlags.

Zur Reduktion des Zinns vor der Titration mit Jod sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Scherrer erzielte ausgezeichnete Resultate bei der Anwendung von gekörntem Blei zusammen mit Antimon(3)-chlorid. Antimon kann jedoch bei den meisten Analysen entbehrt werden. Bei seiner Anwendung entsteht mehr Bleichlorid als mit Blei allein; manche Analytiker titrieren lieber eine klare, bezw. fast klare Lösung als eine durch Bleichlorid stark getrübte. — Bei den kleinen, hier in Betracht kommenden Zinnmengen führt die Anwendung des theoretischen Titers der Jodlösung zu keinem wesentlichen Fehler. Wenn äußerste Genauigkeit verlangt wird, so kann ein genauerer Titer erhalten werden, wenn man eine synthetische Probe aus zinnfreiem Eisen und reinem Zinn oder einen sorgfältig analysierten Standardstahl genau in derselben Weise wie die zu analysierende Probe behandelt.

Zur Identifikation des Zinns löst man eine mehr oder weniger große Probe des Stahles in verdünnter Schwefelsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff und löst den Niederschlag mit dem Filter durch Behandlung mit Salpetersäure-Schwefelsäure. Arsen wird durch Destillation entfernt[2]) und Antimon, Kupfer und Molybdän werden nach F. W. Clarke[3]) ausgefällt aus einer Lösung, welche Oxalsäure, Ammoniumoxalat und Ammoniumtartrat enthält. Nach Zerstörung der Oxalsäure und Weinsäure wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag auf Zinn geprüft. Nach diesem mühevollen Verfahren wurde auch eine

[1]) G. Vortmann und A. Metzl, diese Ztschrft. **44**, 525 (1905). — [2]) Da Arsen ähnlich dem Antimon, Kupfer, Molybdän, durch die Clarkesche Behandlung gefällt werden kann, dürfte das vorherige Abdestillieren überflüssig sein. M. F. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **9**, 487 (1870). Die Zersetzung der Weinsäure und Oxalsäure ist eine sehr lästige Arbeit. Zur Isolierung des Zinns dürfte das Destillationsverfahren nach Plato-Hartmann [Diese Ztschrft. **58**, 148 (1919), siehe auch H. Biltz, diese Ztschrft. **81**, 82 (1930)] viel geeigneter sein. M. F.

quantitative Bestimmung des Zinns ausgeführt, welche 0,0067% ergab gegen 0,0078% nach der jodometrischen Methode. Die niedrige Zahl war zu erwarten im Hinblick auf die unvollständige Ausfällung des Zinns aus einer Lösung des Stahles in Schwefelsäure.

Die Bestimmung der Korrektur (Jodverbrauch für die Verunreinigungen der Reagenzien) kann wie üblich durch einen Leerversuch erfolgen.

Arbeitsweise 1 für Eisen, Kohlenstoffstähle und legierte Stähle, die durch Salpetersäure zersetzbar sind. 10 *g* der Probe werden in einem 600 *ccm*-Becherglas mit 250 *ccm* Salpetersäure (1:4) gelinde erwärmt, bis die heftige Gasentwicklung nachgelassen hat. Dann erhitzt man nahe zum Sieden, bis die Probe vollständig zersetzt ist, und kocht ungefähr 5 Minuten lang. Man gibt nach und nach eine gesättigte Permanganatlösung in geringem Überschuß hinzu (gewöhnlich sind 3—5 *ccm* nötig) und kocht etwa 5 Minuten. Die entstandenen Manganoxyde bringt man durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure in Lösung und kocht 5—10 Minuten zum Austreiben der nitrosen Gase[1]).

a) Bei Abwesenheit von Wolfram. Wenn ein unlöslicher Rückstand bleibt, filtriert man, wäscht aus, bringt das Filter samt dem Rückstand in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben, fügt 10—12 *ccm* konz. Schwefelsäure und ungefähr 25 *ccm* konz. Salpetersäure zu und erhitzt gelinde, bis die erste kräftige Einwirkung vorüber ist. Dann steigert man die Temperatur, so daß die Salpetersäure in 30—45 Minuten ausgetrieben wird und die Schwefelsäure gelinde raucht. Man fährt mit dem wechselweisen Zufügen von kleinen Mengen Salpetersäure und dem Abdampfen fort, bis die Flüssigkeit beim Abrauchen hell bleibt. Bei Gegenwart von Chrom darf die Schwefelsäure nicht zu stark erhitzt werden, da sonst unlösliches Chromsulfat entsteht. In der Regel genügen zwei bis drei Behandlungen mit Salpetersäure. Man verdünnt mit destilliertem Wasser auf etwa 100 *ccm*, fügt ungefähr 10 *g* Weinsäure zu, kocht, bis alle lösliche Substanz in Lösung ist und filtriert, wenn nötig. Hierauf wird mit Ammoniak neutralisiert; man vereinigt diese Flüssigkeit mit der Hauptlösung.

b) Bei Gegenwart von Wolfram läßt man die bei der Behandlung der Stahlprobe mit Salpetersäure erhaltene Mischung über Nacht stehen und dekantiert sorgfältig die klare Flüssigkeit. Den im Becherglas zusammen mit etwas Flüssigkeit verbleibenden Rückstand versetzt man mit ungefähr 20 *ccm* Schwefelsäure und 30 *ccm* Wasser, erhitzt beinahe bis zum Sieden, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, und verdampft dann bis zum schwachen Abrauchen von Schwefelsäuredämpfen. Hierauf fügt man 10—15 *ccm* konz. Salpetersäure zu und verdampft wieder bis zum schwachen Abrauchen. Es darf kein schwarzer Rückstand mehr zu beobachten sein. Man verdünnt mit destilliertem Wasser auf etwa 100 *ccm* und fügt einen kleinen Überschuß von Ammoniak und ungefähr 10 *g* Weinsäure zu. Nach dem Lösen der Weinsäure

[1]) Im Original steht: Schwefeldioxyd. — SO_2 wird in der Hitze durch HNO_3 sofort oxydiert. M. F.

versetzt man wieder mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion; die Lösung säuert man schwach an und filtriert gegebenenfalls unlösliche Substanzen ab. Nach dem Neutralisieren wird das Filtrat mit der Hauptlösung vereinigt.

c) Fällung und Bestimmung des Zinns. Die vereinigten Lösungen werden auf Zimmertemperatur abgekühlt, auf ungefähr 500 *ccm* verdünnt und 30—45 Minuten mit einem schnellen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem Absitzen (1—2 Stunden) wird filtriert und mit einer schwach sauren, mit Schwefelwasserstoff gesättigten, 5%igen Ammoniumsulfatlösung ausgewaschen. Dann bringt man das Filter mit dem Niederschlag in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben, zersetzt mit Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch und raucht stark ab. Nach dem Abkühlen wird mit destilliertem Wasser auf etwa 100 *ccm* verdünnt. Wenn die Probe Wolfram enthält, gibt man ungefähr 10 *g* Weinsäure hinzu, bringt dieselbe in Lösung, versetzt mit einem schwachen Überschuß von Ammoniak und erhitzt zum Kochen; die Lösung soll klar sein. Hierauf wird mit einem Überschuß von ungefähr 10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt, filtriert und ausgewaschen. Man verdünnt das Filtrat auf ungefähr 500 *ccm*, behandelt wieder mit Schwefelwasserstoff, filtriert, wäscht aus, zersetzt Filter und Niederschlag mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch und verdünnt mit Wasser auf etwa 100 *ccm* wie vorhin. Man kocht, bis die Lösung klar, bezw. alles Lösbare in Lösung ist, versetzt mit 15 *ccm* Salzsäure, filtriert zum Entfernen des Schwefels [auch des Graphits[1]) im Fall von Gußeisen] und wäscht mit Wasser aus. Hierauf versetzt man mit ungefähr 40 *mg* Eisen(3)-chlorid oder -sulfat, erhitzt die Flüssigkeit (etwa 200 *ccm*) zum Kochen, fügt verdünntes Ammoniak in mäßigem Überschuß zu und erhitzt wieder zum Kochen. Dann wird filtriert und 3—4mal mit ganz verdünntem Ammoniakwasser (2:100) und 2- oder 3mal mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird gelöst, indem man durch das Filter eine heiße Mischung von 80 *ccm* Salzsäure und 100 *ccm* destilliertes Wasser gießt. Man verdünnt auf ungefähr 350 *ccm*, gibt eine Lösung von ungefähr 10 bis 15 *mg* Antimon(3) als Chlorid oder Sulfat und etwa 10 *g* Probeblei zu, verbindet mit einem Luftkühler und leitet Kohlendioxyd durch den Apparat. Dann erhitzt man 30—40 Minuten zu gelindem Kochen, kühlt in Eiswasser ab und regelt den Kohlendioxydstrom so, daß Unterdruck vermieden wird. (Dieser kann mittels einer etwas Wasser enthaltenden U-Röhre, welche man mit dem oberen Ende des Luftkühlers verbunden hat, festgestellt werden.) Wenn die Lösung unter 10° abgekühlt ist, gibt man 5 *ccm* Stärkelösung (1 *g* lösliche Stärke: 100 *ccm* Wasser) durch den Luftkühler zu. Nach Entfernen des Verschlusses in der dritten Durchbohrung des Stopfens bringt man sofort die Spitze der Bürette mit der Jod- oder Jodatlösung in die Öffnung und titriert bis zur ersten bleibenden schwachen Blaufärbung. Man zieht den Verbrauch für den Leerversuch ab und multipliziert mit dem Zinntiter der Lösung.

[1]) Diese Angabe des Verfassers ist nicht verständlich, da der Graphit bereits ganz zu Anfang entfernt worden ist. M. F.

Arbeitsweise 2 für legierte Stähle, die durch Salpetersäure nicht zersetzbar sind.

a) Bei Abwesenheit von Wolfram oder anderen unlöslichen Stoffen gibt man zu 10 *g* der Probe 130 *ccm* Schwefelsäure (1:5), erhitzt auf dem Dampfbad, bis die Hauptreaktion vorüber ist, stellt dann auf eine heiße Platte, erhitzt gelinde, bis die Zersetzung beendet ist, und kocht dann ungefähr 5 Minuten. Man versetzt hierauf mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat (5—7 *g*) oder oxydiert mit 25 *ccm* Salpetersäure (1:1) und fügt einen Überschuß einer gesättigten Permanganatlösung zu. Man kocht ungefähr 5 Minuten, gibt zwecks Lösung der Manganoxyde 25—50 *ccm* einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure zu und kocht etwa 5—10 Minuten zur Entfernung der schwefligen Säure. Die Lösung wird jetzt in der oben angegebenen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt.

b) Bei Gegenwart von Wolfram oder anderen unlöslichen Substanzen löst man 10 *g* der Probe in Schwefelsäure, filtriert, behandelt das Filtrat wie in a und stellt es beiseite. Das Filter mit dem Rückstand wird mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch zersetzt. Wenn Wolfram vorhanden ist, wird die Schwefelsäure beim Abrauchen dunkel. Man verdünnt mit Wasser auf etwa 100 *ccm*, erhitzt zum Sieden und digeriert ½—1 Stunde. Hierauf fügt man einen schwachen Überschuß von Ammoniak und 10—15 *g* Weinsäure zu. Nach deren Auflösung versetzt man wieder mit einem schwachen Überschuß von Ammoniak und digeriert auf dem Dampfbad, bis die Lösung klar, bezw. fast klar ist. Danach gibt man einen Überschuß von ungefähr 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) hinzu und stellt ½ Stunde auf das Dampfbad. Man filtriert nötigenfalls ab, zersetzt das Filter mit dem Rückstand wie vorhin und vereinigt die Lösungen. Dann neutralisiert man mit Ammoniak, gibt zum Hauptfiltrat und behandelt die vereinigten Lösungen wie oben (Seite 284, 5. Zeile) angegeben.

Über weitere Anwendungen des „Natriumhyposulfits“ [1]) ($Na_2S_2O_4$, bezw. $NaSO_2$) in der analytischen Chemie liegt eine Arbeit von B. S. Evans[2]) vor. In seiner ersten diesbezüglichen Arbeit[3]) wurde gezeigt, daß verschiedene Metalle, z. B. Wismut, Blei und Antimon durch Natriumhyposulfit aus heißen, alkalischen, Citrat enthaltenden Cyanidlösungen als Metalle abgeschieden und auf diese Weise von anderen Metallen, z. B. von Kupfer, vollständig getrennt werden können. Zinn wird nicht als Metall gefällt; ist jedoch ein Überschuß von Ammoniumsalzen vorhanden, so daß außer dem Ammoniumhydroxyd Alkalihydroxyde nicht zugegen sein können, so fällt beim Kochen ein schokoladenbrauner Niederschlag [Zinn(2)-sulfid] aus. Dieser Vorgang verläuft aber nicht

[1]) Der Verfasser schreibt „Natriumhydrosulfit“. Wir bezeichnen damit das primäre Salz der schwefligen Säure ($NaHSO_3$); das Salz der unterschwefligen Säure ($Na_2S_2O_4$) bezeichnen wir mit Natriumhyposulfit. Siehe K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 5. Aufl., S. 171 (1924). Die Schriftleitung. — [2]) Analyst **57**, 362 (1932). — [3]) Analyst **54**, 395 (1929); vergl. diese Ztschrft. **80**, 455 (1930).

quantitativ. Wird indessen Ammoniumsulfid vor dem Hyposulfit zugesetzt, so ist die Reaktion eine vollständige. Da ferner Zinn(2)-sulfid in Ammoniak und in Ammoniummonosulfid ganz unlöslich ist und einen recht dichten Niederschlag bildet, läßt sich diese Reaktion zur vollständigen Trennung des Zinns von anderen Metallen verwerten, und zwar von solchen, deren Sulfide in Cyanid löslich sind und unter obigen Bedingungen durch Hyposulfit auch nicht als Metalle gefällt werden, besonders von Kupfer, Eisen, Nickel und Zink.

Arbeitsweise: Wenn keine großen Mengen fremder Metalle, wie Kupfer, Blei, Zink, vorhanden sind, wird die auf Zinn zu untersuchende Lösung mit einem Überschuß (etwa 10 *ccm*) Citronensäurelösung (100 *g* Citronensäure + 200 *ccm* Wasser) versetzt und mit Ammoniak alkalisch gemacht; dann werden 10 *ccm* gesättigte Kaliumcyanidlösung, 25 *ccm* Ammoniumchloridlösung (20%ig) und 10 *ccm* Ammoniumsulfidlösung zugefügt. Hierauf versetzt man mit 7 *g* Natriumhyposulfit, kocht 1 Minute, nimmt von der Heizquelle, setzt nach etwa 1 Minute 2—3 *g* Natriumhyposulfit zu und erhitzt ¼ Stunde auf dem Wasserbad. Dann wird sofort filtriert und ohne Unterbrechung ausgewaschen, und zwar 4mal mit der Waschflüssigkeit A[1]) und 3mal mit der Waschflüssigkeit B[2]). Der Niederschlag enthält alles Zinn, Blei und Wismut und die Hauptmenge des Antimons; mäßige Mengen Blei, Wismut und Antimon stören nicht bei der Titration des Zinns. Der Niederschlag ist aber frei von Kupfer, Eisen, Nickel, Zink; einige dieser Metalle beeinträchtigen bekanntlich die Titration des Zinns in erheblichem Maß. Das Filter mit dem Niederschlag wird mit einer Mischung von 10 *ccm* Natriumhydroxydlösung (20%ig) und 20 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd nahe zum Sieden erhitzt. Nach dem Zusatz von 30 *ccm* Citronensäurelösung wird kurz aufgekocht; man filtriert durch ein kleines Filter und wäscht mit heißem Wasser vollständig aus. Das Filtrat wird bis auf 25 *ccm* eingedampft, abgekühlt, in einem geräumigen Meßcylinder gemessen und in einen 750 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht. Man spült den Meßcylinder mit etwa 25 *ccm* starker Salzsäure und dann Becherglas und Meßcylinder wiederholt mit verdünnter Salzsäure (1 + 1) nach; von letzterer braucht man im ganzen 50 *ccm*. Man setzt 4 *g* Natriumhypophosphit und 1 *ccm* gesättigte Quecksilberchloridlösung zu. Der Kolben wird mit dem bei Zinntitrationen üblichen Aufsatz versehen[3]). Dann leitet man einen schnellen CO_2-Strom 10 Minuten durch den Kolben und erhitzt die Flüssigkeit unter fortwährendem Durchleiten von CO_2 15 Minuten zum Kochen. Nach dem Abkühlen wird in der bereits früher[4]) angegebenen Weise verdünnt und titriert, mit der Abweichung, daß zur Verdünnungsflüssigkeit keine Citronensäure zugesetzt wird. Die mitgeteilten Beleganalysen lassen nichts zu wünschen übrig.

---

[1]) Fast siedende 5%ige Ammoniumchloridlösung, welche 5 *ccm* Kaliumcyanidlösung und 1—1,5 *g* Natriumhyposulfit in 100 *ccm* enthält. — [2]) Heiße 5%ige Ammoniumchloridlösung. — [3]) Analyst **56**, 172 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 296 (1932). — [4]) Analyst **56**, 173 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 297 (1932).

Trennung des Zinns von großen Mengen Kupfer. (Bestimmung des Zinns in Bronze.) 5 *g* der Probe werden in 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) und 10 *ccm* konz. Salzsäure gelöst. Nach dem Zufügen von 20 *ccm* Citronensäurelösung wird die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisiert; man setzt Kaliumcyanidlösung bis zur Entfärbung und 10 *ccm* im Überschuß zu, alsdann Ammoniumsulfid und Natriumhyposulfit und arbeitet weiter wie vorhin. Beleganalysen sehr zufriedenstellend.

Trennung des Zinns von großen Mengen Kupfer und Zink (Bestimmung des Zinns in Messing). Die Arbeitsweise ist nahezu die gleiche wie bei Bronze; beim Zufügen von Ammoniumsulfid fällt jedoch Zinksulfid aus, das man durch Kaliumcyanid wieder in Lösung bringt. (Der größeren Kaliumcyanidmenge entsprechend muß man auch mehr Ammoniumsalz zusetzen als bei den vorhergehenden Trennungen.) Nach Zusatz von weiteren 20 *ccm* Cyanidlösung und einem Überschuß von Ammoniumchloridlösung (ungefähr 100 *ccm*) wird das Hyposulfit zugegeben, die Flüssigkeit gekocht und die Bestimmung wie vorhin zu Ende geführt. Die angeführten Beleganalysen sind zufriedenstellend. — Durch weiteren Zusatz von Hyposulfit und Ammoniumchlorid sind Filtrat und Waschwasser jeweils auf vollständige Fällung zu prüfen. Infolge der Zersetzung des Cyanids beim Kochen mit Ammoniumsalzen genügt die verbleibende Cyanidmenge zuweilen nicht mehr, um das Kupfersulfid in Lösung zu halten; entsteht bei der Prüfung des Filtrats ein dunkler Niederschlag, so gibt man einige Tropfen Cyanidlösung hinzu, wodurch Kupfersulfid gelöst wird; Zinn(2)-sulfid bleibt unverändert.

Trennung des Zinns von Blei. Durch Hyposulfit wird Blei als Metall auch aus Natriumhydroxydlösung ausgeschieden, während die Fällung des Zinns als Zinn(2)-sulfid durch Natriumhydroxyd verhindert wird. Demgemäß werden 5 *g* des auf Zinn zu untersuchenden Bleis in 50 *ccm* Citronensäurelösung und 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) gelöst; dann versetzt man mit Natriumhydroxydlösung, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, hierauf mit 10 *ccm* Kaliumcyanidlösung (mit 2—3 Tropfen Bromwasser behandelt) und schließlich mit Natriumhydroxydlösung, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, dann mit 10 *ccm* im Überschuß. Nach dem Zufügen von 7 *g* Hyposulfit wird zum Kochen erhitzt, abkühlen gelassen, filtriert und mit Waschflüssigkeit C[1]) ausgewaschen. Zu dem Filtrat gibt man 20 *g* Ammoniumchlorid, 5 *g* Hyposulfit und 10 *ccm* Ammoniumsulfid, erhitzt zum Kochen und bestimmt das Zinn wie vorhin. Das gefällte Blei ist stets frei von Zinn. Nach den mitgeteilten Belegzahlen scheint die Methode eine gute Trennung des Zinns vom Blei zu ermöglichen. — Versuche, Antimon von Zinn nach dieser Methode zu trennen, gaben keine zufriedenstellenden Resultate. Zur Trennung dieser Elemente fällt man zunächst das Antimon nach Clarke mit Schwefelwasserstoff aus

[1]) 10 *ccm* Kaliumcyanidlösung, 10 *ccm* Natriumhydroxydlösung, 5 *g* Natriumchlorid und 2 *g* Natriumhyposulfit in 200 *ccm*.

stark oxalsaurer Lösung. Aus dem Filtrat kann das Zinn nach dem Hyposulfitverfahren unmittelbar, ohne vorherige Zersetzung der Oxalsäure, abgeschieden werden. (Bei der Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung muß die Oxalsäure vorher zersetzt werden, was bekanntlich eine sehr lästige Operation ist.)

Trennung des Zinns von Eisen. Das Eisen wird durch Cyanid und Hyposulfit vollständig in Ferrocyanid übergeführt; hierauf fußend, kann man Zinn von großen Mengen Eisen trennen. Die hierzu erforderliche Menge Cyanid ist jedoch so groß, daß die Methode in Anbetracht der leichten Trennung der Metalle nach anderen Verfahren nicht wert erscheint, weiter verfolgt zu werden. Übrigens können durch die Gegenwart eines anderen Metalles, dessen Ferrocyanid in alkalischem Medium schwer löslich ist (z. B. Mangan), erhebliche Schwierigkeiten verursacht werden.

Bestimmung von Zinn in Stahl. Aus dem eben erörterten Grunde scheint es wünschenswert, das Zinn vorher von Eisen mittels Schwefelwasserstoffs zu trennen. Die in dieser Hinsicht gemachten Versuche ergaben jedoch zu niedrige Zahlen, und es zeigte sich bald, daß das Zinn durch H_2S nicht vollständig gefällt wird [siehe auch Scherrer[1])]. Daraufhin wurden Versuche gemacht, durch Zugabe einer verhältnismäßig großen Menge eines anderen fällbaren Metalles, vollständige Abscheidung des Zinns zu erreichen. Die mit Kupferzusatz erhaltenen Zahlen waren im allgemeinen zu niedrig. Bei Zufügen von Antimon wurden jedoch zufriedenstellende Werte erhalten. — Fast alle Stähle enthalten eine geringe Menge Kupfer, das die titrimetrische Bestimmung des Zinns stört; deshalb wurde das Zinn durch Fällung als Zinnsulfid nach der unten angegebenen Methode von Kupfer getrennt[2]). Das mit dem Zinn teilweise ausfallende Antimon hat in mäßiger Menge auf die Titration des Zinns keinen störenden Einfluß.

Zu den Versuchen wurden mehrere Einwagen Stahl in verdünnter Schwefelsäure (1:6) gelöst (für 5 *g*:100 *ccm* Säure). Verschiedene Mengen Zinn wurden in Form von Lösung zugefügt, darauf je 0,05 *g* Antimon in verdünnter Salzsäure (1:1). Die Mischung wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und 30 Minuten absitzen gelassen; dann wurde filtriert und mit einer 5%igen Ammoniumchloridlösung gewaschen. Hierauf wurde eine Mischung von 10 *ccm* Natriumhydroxydlösung und 10 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd durch das Filter in den Fällungskolben gegossen. Nach 2—3maligem Auswaschen mit heißem Wasser wurde das Filter mit 50 *ccm* einer gesättigten Lösung von Brom in verdünnter Salzsäure (1:1) erhitzt; dann wurde durch ein kleines Filter in die alkalische Lösung im Fällungskolben filtriert und

[1]) Siehe diesen Bericht weiter oben, S. 281. — [2]) Im Hinblick auf die Giftigkeit des Kaliumcyanids, bezw. des Cyanwasserstoffs dürfte die Hyposulfit-Cyanid-Methode für den allgemeinen Laboratoriumsgebrauch nur da zu empfehlen sein, wo sie entschiedene Vorteile vor anderen Verfahren bietet. Im vorliegenden Fall der Stahlanalyse, zur Entfernung von in der Regel nur kleinen Mengen Kupfer vor der Zinntitration dürfte dies nicht zutreffen. Hier wird man Zinn und Kupfer besser mit Ammoniak trennen. M. F.

das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit schwefliger Säure entfärbt, mit 20 *ccm* Citronensäurelösung, ferner mit einem Überschuß von Ammoniak, 10 *ccm* Kaliumcyanidlösung, 5 *ccm* Ammoniumsulfidlösung, 25 *ccm* Ammoniumchloridlösung und schließlich mit 8 *g* Hyposulfit versetzt. Die Mischung wurde 1 Minute gekocht, mit 1—2 *g* Hyposulfit versetzt, der Niederschlag nach dem Absetzen sofort filtriert und in üblicher Weise weiter auf Zinn untersucht. Der Verdünnungsflüssigkeit vor der Titration wurden 10 *ccm* Citronensäurelösung und 30 *ccm* Kaliumjodidlösung zugegeben. Sowohl mit dem Stahl wie mit dem Antimon wurden Leerversuche ausgeführt. — Die erhaltenen Werte sind zufriedenstellend. M. Frommes.

Zirkonium. Über die Bestimmung von Zirkonium in Stählen mit seleniger Säure berichtet St. G. Simpson, gemeinsam mit W. C. Schumb[1]). Die Bestimmung des Zirkoniums mit seleniger Säure wurde zuerst von M. M. Smith und C. James[2]) empfohlen. Das Verfahren ist dann von St. G. Simpson und W. C. Schumb[3]) zur Bestimmung des Zirkoniums in Mineralien ausgearbeitet worden. Art und Menge der Bestandteile der Stähle sind von denen der Mineralien sehr verschieden. Bei der Untersuchung von Stählen hat man, abgesehen vom Eisen, mit der Gegenwart folgender Elemente zu rechnen: C, Si, W, Al, Ti, Cr, V, Mo, Co, Ni, Cu, U und in einigen seltenen Fällen mit Sn, As, Nb und Ta. Von mäßigen Mengen Eisen kann Zirkonium durch einmalige Fällung mit SeO_2 nahezu vollständig, durch doppelte Fällung vollständig getrennt werden. In Stählen ist jedoch der Gehalt an Eisen so groß, daß es ratsam erscheint, wenigstens den größten Teil zu Beginn der Analyse zu entfernen. Dieses wird am schnellsten durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther erreicht. Nach A. A. Blair[4]) soll hierbei auch das Molybdän in den Äther übergehen, und zwar vollständig[5]). [Bei Abwesenheit von Eisen geht es nach Blair[4]) durch einmaliges Ausschütteln mit Äther zu 80 bis 90% in den Äther.] — C, Si, W werden vor dem Ausäthern durch Abfiltrieren entfernt. Phosphor bedingt die Ausfällung wenigstens eines Teils des Zirkoniums als Zirkoniumphosphat, das mit der Kieselsäure im Rückstand verbleibt. Durch Schmelzen mit Soda und Auslaugen mit Wasser wird das Zirkonium von Phosphorsäure getrennt. Von Ti, Al, Cr, V, Co, Ni, Cu und U kann Zirkonium aus saurer, H_2O_2 enthaltender Lösung durch SeO_2 bei einmaliger Fällung nahezu vollständig, bei doppelter Fällung vollständig geschieden werden. — Bei der Zirkoniumbestimmung muß man zum Ausschütteln des Eisens alkoholfreien Äther anwenden, da gewöhnlicher, Alkohol enthaltender Äther Zirkonylchlorid merklich löst. Für die Selenitfällung kleiner Zirkonium-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 40 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 1764 (1920); vergl. diese Ztschrft. **66**, 121 (1925). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 921 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 436 (1933). — [4]) The Chemical Analysis of Iron, 8. Aufl., S. 205 (1918). — [5]) Äthert man nach dem bekannten Verfahren von Rothe aus, so verbleibt ein großer Teil des Molybdäns in der wäßrig-salzsauren Lösung; siehe O. Bauer und E. Deiß, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, 2. Aufl., S. 286 (1922). M. F.

mengen in Stählen darf die Lösung nicht wesentlich mehr als 0,3 n-salzsauer sein. (Bei der Selenitfällung in Mineralien arbeiten Simpson und Schumb mit 0,6 n-salzsaurer Lösung.) — 3 *g* der Stahlprobe werden in der üblichen Weise in Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit Salpetersäure oxydiert, eingedampft, der Abdampfungsrückstand ½ Stunde bei 105° getrocknet, mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wird nahezu zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 40 *ccm* 6 n-Salzsäure versetzt und dann zweimal mit 40 *ccm* alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Die wäßrig-salzsaure Lösung wird vollständig eingedampft, der Eindampfungsrückstand in 12 *ccm* 12 n-Salzsäure gelöst, die Lösung auf 400 *ccm* verdünnt, nahezu zum Sieden erhitzt, mit 15 *ccm* 3%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und mit 20 *ccm* 10%iger SeO_2-Lösung gefällt. Man läßt stehen, bis der Niederschlag koaguliert ist, filtriert, wäscht aus und vereinigt mit dem entsprechenden Niederschlag, den man beim Verarbeiten des Lösungsrückstandes erhält. Letzterer wird im Platintiegel verascht und in der üblichen Weise fluoriert; der Fluorierungsrückstand wird mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt. Der hier verbleibende Rückstand wird mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen, die Schmelze unter Zugabe von einigen Tropfen Schwefelsäure in 100 *ccm* heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und in 25 *ccm* 6 n-Salzsäure gelöst. Man verdünnt auf 400 *ccm* und fällt mit SeO_2 wie oben. Die vereinigten Niederschläge werden geglüht und als ZrO_2 gewogen. Sind die Zirkoniumselenitniederschläge mengenmäßig bedeutend, so löst man in 25 *ccm* heißer 6 n-Salzsäure, verdünnt auf 400 *ccm* und wiederholt die Fällung mit SeO_2. — Bei größeren Zirkoniummengen löst sich der Niederschlag manchmal nicht ganz in der Salzsäure; der unlösliche Rückstand hinterläßt beim Glühen ZrO_2 und ist wahrscheinlich normales Zirkoniumselenit, welches im Gegensatz zum basischen Selenit in der Säure unlöslich ist. — Die vorgeschlagene Methode gibt, wie aus den mitgeteilten Beleganalysen hervorgeht, zufriedenstellende Resultate, ausgenommen bei Gegenwart von Wolfram. Die hierbei erhaltenen Werte sind zu hoch, besonders wenn viel Zirkonium vorhanden ist. Der Selenitniederschlag enthält dann mehr oder weniger Wolframsäure. Demnach scheint die übliche Abscheidung der Wolframsäure mit der Kieselsäure durch Eindampfen der Lösung zur Trockne bei Gegenwart von viel Zirkonium nicht vollständig zu sein; die löslich gebliebene Wolframsäure geht bei der darauffolgenden Fällung mit SeO_2 in den Zirkoniumselenitniederschlag. Um die Wolframsäure zu entfernen, schmelzt man den Niederschlag nach dem Veraschen mit Soda, zieht mit heißem Wasser aus, filtriert, wäscht aus, verascht und wägt als ZrO_2; die Wolframsäure befindet sich als Wolframat im Filtrat. Die so für Zirkonium erhaltenen Resultate sind befriedigend.

Simpson und Schumb[1]) machen auch einige Angaben über die Bestimmung des Titans in Zirkonium enthaltenden Stählen.

[1]) a. a. O.

Titan kann im Filtrat vom Zirkoniumselenit bestimmt werden, und zwar bestimmt man kleine Mengen colorimetrisch, größere Mengen durch Fällung mit Kupferron. Vor der colorimetrischen Bestimmung müssen selenige Säure, Wasserstoffsuperoxyd und gegebenenfalls Vanadin, vor der Kupferronfällung muß außerdem das Eisen entfernt werden. Im Hinblick hierauf und auf das große Volumen des Filtrates vom Zirkoniumselenit scheint es zweckmäßiger zu sein, das Titan in einem aliquoten Teil der Stahllösung vor der Zirkoniumselenitfällung oder in einer besonderen Einwage zu bestimmen. M. Frommes.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

W. Fresenius.

Analytische Notizen hat L. Rosenthaler[1]) veröffentlicht.

Zum Nachweis von Essigsäure oder Acetaten empfiehlt er an Stelle des Äthylesters den Amylester darzustellen, der einen viel viel charakteristischeren Geruch hat. Er gibt folgende Ausführungsform an.

Man erwärmt einige Körnchen o-Toluolsäure mit wenig Essigsäure (oder Acetat) und einem Tropfen Amylalkohol. Der Geruch tritt besonders deutlich auf, wenn man das Gemisch in Wasser gießt; auch Acetylsalicylsäure und Acetanilid sowie analoge Verbindungen geben die Reaktion.

Als Reaktion auf Chloroform, bezw. o-Oxychinolin, z. B. im Chinosol, kann man das Verhalten einer Mischung beider Substanzen beim Erwärmen mit Natronlauge benutzen. Es tritt eine vorübergehende Grünfärbung ein. Vioform (Chlorjodoxychinolin) gibt die Reaktion nicht.

Piperazon bewirkt in einer wäßrigen Lösung von Chinon eine braunviolette oder schmutzig violette Färbung, dann Trübung. Eine alkoholische Chinonlösung wird weinrot, später trüb.

Apiol (aus Petersilie), in Eisessig gelöst, wird mit Chloramin allmählich violett, mit konz. Bromwasserstoffsäure erhitzt, schmutzig rot, mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid in der Kälte über gelb- und rotbraun tiefbraun.

Die Beschleunigung der Reaktion des Schwefelkohlenstoffs mit Plumbit, wobei sich PbS ausscheidet, tritt nicht nur mit Formaldehyd [wie F. Feigl und K. Weisselberg[2]) angegeben haben], sondern nach L. Rosenthaler auch mit Acetaldehyd, Benzaldehyd, Arabinose, Glucose und Lactose auf.

Weiter beschreibt Rosenthaler noch eine Reihe von Krystallreaktionen: a) von Trichloressigsäure nach Neutralisieren mit $CaCO_3$,

[1]) Pharm. Zentralhalle **74**, 288 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **83**, 101 (1931).

α) mit Thalliumacetat, β) mit Mercuronitrat, γ) mit Silbernitrat; b) von p-Oxybenzoesäure, α) mit Kaliumhydroxyd, β) mit p-Nitrosodimethylanilin, γ) beim Erhitzen mit Salpetersäure; c) von Kaffein, Theobromin und Theophyllin mit Zwickers Reagens (4 *ccm* 10%ige Kupfersulfatlösung, 1 *ccm* Pyridin, 5 *ccm* Wasser); d) von Saccharin mit Thalliumacetat.

Hinsichtlich der Beschreibung dieser Reaktionen, die z. T. durch Abbildungen dargestellt sind, verweise ich auf das Original.

W. Fresenius.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. R. Strohecker.

Über die Unterschiede bei Verwendung von Dampf oder Äther zur Extraktion der flüchtigen Säuren aus bakteriologischen Medien veröffentlicht J. B. McNair[1]) eine längere Arbeit, in welcher er auf die Fehlerquellen bei der Dampfdestillation zur Abtrennung der flüchtigen Säuren nach dem Ansäuern des Materials mit Schwefel- oder Phosphorsäure, sowie auf die Verkürzung der Arbeitszeit durch die Ätherperforation und die Erzielung besserer Resultate bei derselben aufmerksam macht. Die einzelnen Fehlerquellen der Dampfdestillation, die in einer Abnahme des p_H-Wertes beim Erhitzen, in einem Säureanstieg beim Erhitzen von Zuckern mit Amino- und Mineralsäuren[2]), in einer Molekularänderung organischer Säuren, wie Milch- und Ameisensäure, bestehen, werden an einzelnen Versuchsergebnissen gezeigt. Außerdem können noch zu geringe Werte durch unvollständige Übertreibung der Säuren entstehen, von denen z. B. Milchsäure oft zu 28% und mehr im Destillationsrückstand zurückbleibt, und endlich treten noch Verluste bei der Konzentration des Destillates ein.

McNair beschreibt in der Arbeit einen Apparat zur Ätherperforation, der aus einem doppelten Kühlrohr besteht, dessen innerer Mantel 100 *ccm* des zu extrahierenden Materials faßt und durch welchen ein Trichterrohr geht, durch das die verdichteten Ätherdämpfe aus dem oberen Kühler wieder in das zu extrahierende Material zurückfließen.

Die gewöhnliche Isolierung der Säuren bei der Dampfdestillation erfolgt in drei Zeitstufen: Der Zeit, die die Destillation braucht, der Zeit zur Einengung des Destillates und der Zeit zur Ätherextraktion des Destillationsrückstandes. Durch die Ätherperforation wird die Arbeit nur auf die letztgenannte Zeitspanne beschränkt. An der Hand von Versuchsergebnissen wird die vollständige Extraktion von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure und Bernsteinsäure mit Hilfe des beschriebenen Apparates nachgewiesen. W. Dehio.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 62 (1933). — [2]) Vergl. W. Fresenius u. L. Grünhut, diese Ztschrft. **60**, 457 (1921).

Bier und Brauereimaterialien. Bei der Bestimmung von Blei, Kupfer und Arsen im Hopfen fand K. Kißkalt[1]), daß die colorimetrische Bestimmung des Bleis nach L. W. Winkler[2]) bessere Resultate gibt als die von Th. Hajek[3]) vorgeschlagene Fällung desselben als Chromat. Genaue Angaben über die Trennung und Bestimmung der einzelnen Elemente werden in der Arbeit gegeben. In nur einer von vier untersuchten Hopfenproben fanden sich 5 *mg* Blei in 1 *kg*, während der Arsengehalt zwischen 0,14 und 0,45 *mg* und der Kupfergehalt zwischen 0,175 und 0,669 *g* im *kg* schwankte.

H. Siegfried[4]) beanstandet bei Farbbestimmungen mittels der Brandschen Vergleichslösungen die Herstellung dieser Lösungen, da man nach der gegebenen Vorschrift die Farbe 20 durch Mischen von 100 *ccm* Wasser mit 20 *ccm* der Farblösung und die Farbe 10 durch Mischen von 100 *ccm* Wasser mit 10 *ccm* Farblösung herstellt, woraus sich ergibt, daß die Farbe 20 nicht dem Doppelten der Farbe 10 entspricht.

Versuche zur Bestimmung der Dextrine im Bier mittels Ultrafiltration hat K. Silbereisen[5]) angestellt, wozu er Ultrafilter mit 10%iger Eisessig-Kollodiumlösung nach Bechhold benutzte, doch gelang ihm keine quantitative Trennung des Dextrins von der Maltose. Auch Zusätze von Adsorptionsmitteln, wie Pepton, Albumin, Kohle, vor der Ultrafiltration konnten keine wesentliche Erhöhung des Dextrinrückstandes bewirken, während eine Ansäuerung des Bieres eine erhöhte Durchlaßfähigkeit der Dextrine auch bei Gegenwart von Pepton hervorrief. W. Dehio.

Über Sprit- und Kunstessige veröffentlicht U. Pratolongo[6]) eine Arbeit, in welcher er die verschiedenen Reaktionen zum Nachweis und zur Unterscheidung dieser Essigarten bespricht und darauf hinweist, daß nach den zahlreichen Analysen von Spritessigen in denselben ein konstantes Verhältnis zwischen Aldehyden und Essigsäure besteht. Die Gesamtmenge der Aldehyde, bestimmt nach der Jodmethode von G. Romijn[7]) und berechnet als Acetaldehyd, beträgt etwa 300—370 *mg* im *l* Spritessig. Außerdem enthält Spritessig gewisse Substanzen, die Permanganat reduzieren, sich aber weder charakterisieren noch isolieren lassen und auch weder bei der direkten, noch bei der Wasserdampfdestillation in das Destillat übergehen, während reine synthetische Essigsäure Permanganat nicht reduziert und unreine nur langsam und stufenweise auf dasselbe einwirkt, wobei hier die reduzierende Substanz flüchtig ist. Synthetische Essigsäure enthält außerdem nur geringe Aldehydmengen, die, ebenso nach der Methode nach Romijn bestimmt

[1]) Ztschrft. f. d. ges. Brauwesen **55**, 63 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2383 (1932). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, I, 38 (1913); vergl. diese Ztschrft. **54**, 273 (1915). — [3]) Ztschrft. f. d. ges. Brauwesen **55**, 33 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2383 (1932). — [4]) Schweiz. Brauerei-Rdsch. **43**, 97 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2383 (1932). — [5]) Wochenschrft. f. Brauerei **49**, 201 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2889 (1932). — [6]) Ann. falsific. **26**, 29 (1933). — [7]) Diese Ztschrft. **36**, 19 (1897).

und als Acetaldehyd berechnet, etwa 20—30 *mg* in 100 *ccm* Essigsäure betragen, während Spritessige in der dieser Menge Säure entsprechenden Menge Essig etwa das 10fache an Aldehyden gegenüber der synthetischen Essigsäure enthalten.

Die Spritessige teilt Pratolongo in zwei Sorten, erstens in solche, die Permanganat rasch reduzieren, und zweitens in solche, bei denen diese Reaktion langsamer verläuft.

Zur Bestimmung des Permanganatverbrauchs säuert man 50 *ccm* Essig mit verdünnter Schwefelsäure an und titriert bei 15—20° mit einer 0,1 n-Permanganatlösung, wobei die in 30—40 Sekunden verbrauchte Anzahl *ccm* der Permanganatlösung als Index gilt. Dieselbe betrug bei Spritessigen, je nach dem Gehalt an Essigsäure, 1,5—8 *ccm* und bei 10%igem Kunstessig 0.

Zur Ermittlung der Jodzahl versetzt man 25 *ccm* des Essigs mit 50 *ccm* 0,01 n-Jodlösung, neutralisiert mit konz. Kalilauge bis zur Entfärbung und säuert nach 15 Minuten langem Stehen mit verdünnter Salzsäure an, worauf man das freie Jod zurücktitriert. Die für 25 *ccm* Essig verbrauchte Anzahl *ccm* der 0,01 n-Jodlösung ist der Jodindex. Derselbe schwankte bei Spritessigen von 7—10% Essigsäuregehalt zwischen 34,8 und 42,0, bei 10%igem Kunstessig zwischen 1,4 und 2,5 und bei Weinessigen zwischen 42,5 und 75,5.

Liegt der Jodindex bei Spritessigen bei 38,6 (oder um 10% tiefer oder höher), so kann man daraus den Zusatz an Kunstessig berechnen. Beträgt der Jodindex 20, so läßt sich auf ein Gemisch von gleichen Teilen Sprit- und Kunstessig schließen, bei einem Jodindex von 30 sind etwa 25% Kunstessig zugesetzt.

Zur Bestimmung des Jodindex in Weinessigen destilliert man zuerst von 100 *ccm* 50 *ccm* ab und setzt dann die Destillation mit Wasserdampf fort, bis das Destillat 200 *ccm* beträgt; davon pipettiert man 50 *ccm*, entsprechend 25 *ccm* Essig, ab und behandelt dieselben weiter wie oben gesagt.

Durch Feststellung des Permanganat- und Jodindex kann man leicht die verschiedenen Essigarten voneinander unterscheiden und auch die Menge etwaiger Zusätze von Kunstessig zu Spritessig mit annähernder Genauigkeit berechnen. W. Dehio.

Einen Beitrag zur Untersuchung von Safran und Rhabarber im Woodschen Licht gibt A. Castiglioni[1]); er konnte feststellen, daß weder heiler noch gepulverter Safran ein Aufleuchten zeigte, sondern nur ein brauner Farbton mit einem rötlichen Stich zu bemerken war, während die Kronenblätter von Carthamus eine lebhaft rotorange Fluorescenz und die Außenblüten von Calendula an ihrer behaarten Zone eine lebhaft klare und blaue Fluorescenz gaben. Nur wenn die Blüten von Calendula künstlich gefärbt werden, muß noch die mikroskopische Prüfung herangezogen werden. Die genannten Fluorescenz-

[1]) Ann. falsific **26**, 41 (1933).

erscheinungen ließen sich auch bei feinem Pulver leicht mit bloßem Auge oder mit Hilfe einer schwachen Lupe erkennen. Auch andere pflanzliche Zusätze, wie Pulver von Farbhölzern, Arnikablüten usw., sowie auch mineralische Beschwerungsmittel lassen sich auf diese Weise kenntlich machen.

Besonders das Pulver von Rhizoma Curcuma, welches auch leicht mikroskopisch an seinem Stärkegehalt und durch die gewöhnlichen Stärkereaktionen zu erkennen ist, leuchtet intensiv goldgelb. Eine einfache Methode zu seinem Nachweis besteht darin, daß man eine geringe Menge der Substanz auf einen Filtrierpapierstreifen gibt und mit einigen Tropfen Äther durchfeuchtet, wodurch man das im Pulver enthaltene Curcumin, Fett usw. auszieht, das an dem Filtrierpapier haften bleibt. Nach dem Abschütten des Pulvers zeigt der Filtrierpapierstreifen dann die intensiv goldgelbe Fluorescenz.

Da Curcuma auch öfters zur Verfälschung von Rhabarber benutzt wird, so prüfte Castiglioni auch Rhabarbersorten verschiedener Herkunft, wie chinesischen, russischen, englischen, französischen und österreichischen, wobei alle Sorten im Woodschen Licht keine Fluorescenz, sondern nur eine braune Färbung zeigten.

Bei der Untersuchung von Safran und Rhabarber kann daher das Woodsche Licht als gutes Hilfsmittel zur Erkennung fremder Zusätze herangezogen werden. W. Dehio.

Untersuchung von Käse. Über die Bestimmung von Salicylsäure, p-Oxybenzoesäureestern, Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure im Schmelzkäse hat H. Hostettler[1]) eingehende Versuche angestellt. Zur Abtrennung der Konservierungsmittel von der Begleitsubstanz empfiehlt er folgende Arbeitsweise: 10—20 *g* Käse werden mit 50 *ccm* 50—55° warmem Wasser gleichmäßig verrieben und in einen 300 *ccm*-Kolben gebracht, wobei man mit 150 *ccm* warmem Wasser nachspült. Man stellt die Mischung dann 15 Minuten lang unter öfterem Umschütteln in 50° warmes Wasser. Nach Zusatz von 40 *ccm* 0,25 n-Lauge läßt man wieder unter öfterem Umschütteln 30 Minuten stehen. Nach dem Erkalten versetzt man nach C. Carrez[2]) mit soviel *ccm* 15%iger Ferrocyankaliumlösung, als *g* Substanz angewendet wurden, und nach dem Umschütteln mit der gleichen Menge 30%iger Zinksulfatlösung. Nach dem Umschütteln wird zur Marke aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat soll alkalisch reagieren. Zum Nachweis der Salicylsäure werden 25 *ccm* des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit 10 *ccm* Alkohol versetzt. Dann wird 30 Sekunden mit 15 *ccm* Äther und sofort danach 30 Sekunden mit 15 *ccm* Petroläther ausgeschüttelt. Das Ausschütteln mit Äther und Petroläther wird noch 2mal wiederholt. Die ätherische Lösung wird mit 5 *ccm* Wasser gewaschen und hierauf mit 1 *ccm* 0,25 n-Natronlauge 1 Minute geschüttelt. Den wäßrig-alkalischen Auszug bringt man in einen Meßcylinder, wäscht

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 24, 247 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. 88, 295 (1932). Anm. 2.

2mal mit je 1 *ccm* Wasser nach, gibt diese Auszüge gleichfalls in den Cylinder und füllt auf 10 *ccm* auf. Ein aliquoter Teil davon wird auf 12 *ccm* aufgefüllt, mit 0,1 *ccm* einer 0,5%igen, mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Ferrichloridlösung versetzt und gegen Salicylsäurestandardlösungen colorimetriert. Zum Nachweis von p-Oxybenzoesäureestern wird die aus 25 *ccm* Filtrat erhaltene Äther-Petrolätherlösung mit 5 *ccm* Wasser gewaschen; der Äther wird verdunstet und der Rückstand mit Äther in ein Reagensglas gebracht. Nachdem der Äther wiederum abgedunstet ist, unterwirft man den Rückstand der Reaktion von Millon, indem man mit 2 *ccm* Quecksilbersulfatlösung (Denigès-Reagens) versetzt, genau 2 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen 3 Tropfen 2%ige Natriumnitritlösung zugibt. Eine eintretende Färbung wird nach 1 Stunde colorimetriert. Die Benzoesäure wird zweckmäßig mit Hilfe der von J. Großfeld[1]) ausgearbeiteten Modifikation der Mohlerschen Reaktion nachgewiesen. Hierzu wird der alkalische Auszug aus der ätherischen Lösung (s. o.) in einem Reagensglas eingedunstet. Der Rückstand wird mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure, die 10% Kaliumnitrit enthält, 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 2 *ccm* Wasser, nach abermaligem Kühlen 2 *ccm* 2%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung zugegeben; dann wird mit 15%igem Ammoniak alkalisch gemacht. Nach dem Durchschütteln stellt man 5 Minuten in ein Wasserbad von 60°. Nach dem Abkühlen wird colorimetriert. Zum Nachweis der p-Chlorbenzoesäure dient der im folgenden beschriebene Chlornachweis: 50 *ccm* des Käsefiltrats werden angesäuert, mit Alkohol versetzt, mit Äther und Petroläther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird 2mal mit 5 *ccm* Wasser gewaschen, der Äther verdunstet und der Rückstand wiederum mit Äther in ein von M. K. Zacherl und H. G. Krainick[2]) empfohlenes Oxydationskölbchen gebracht. Nach dem Verdunsten des Äthers oxydiert man die Substanz mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Silberchromat (1:1) in konz. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Chlor wird mittels Sauerstoffstromes in eine Mischung von 1 *ccm* Perhydrol und 5 *ccm* 0,01 n-Natronlauge geleitet. Das dabei als Chlorid gebundene Chlor wird nach Volhard titriert. Der Verfasser konnte nach der beschriebenen Arbeitsmethode Mengen von 0,23—0,50‰ mit Sicherheit nachweisen. Salicylsäure, Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure wurden zu 95—100% wiedergefunden. Bei den p-Oxybenzoesäureestern wurden im Schmelzkäse nur 40—50% der zugesetzten Menge wiedergefunden. Hostettler gibt schließlich noch einen Trennungsgang für den Nachweis der vier Konservierungsmittel nebeneinander an.

Eine Vereinfachung im Verfahren der Käseanalyse empfehlen E. Mameli und R. Cultrera[3]). Die Wasserbestimmung soll in 20 *g* Substanz durch Destillation mit Benzin (Siedepunkt 80—95°) in besonderer Apparatur vorgenommen werden. Die Destillationsdauer be-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 295 (1916). — [2]) Mikrochemie **11**, 61 (1932). — [3]) Ind. ital. Conserve aliment. **7**, 325 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3139 (1933).

trägt 2—2½ Stunden. Die zurückbleibende Benzinmenge enthält alles Fett, ihr Volumen wird festgestellt. 50 *ccm* der Fettlösung werden vom Lösungsmittel befreit; die restierende Fettmenge wird nach dem Trocknen gewogen. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird für die Bestimmung der fett- und wasserfreien Trockensubstanz verwendet, indem man von Benzin befreit, trocknet und wägt. In dem getrockneten Rückstand werden dann Stickstoffsubstanz, Asche und Säurezahl bestimmt.

A. Chollet und A. Camus[1]) haben die Reduktaseprobe auf die Untersuchung von Labcasein angewendet. 15 *g* des grießförmig zerkleinerten Caseins werden mit 5 *ccm* 0,01%iger Methylenblaulösung gleichmäßig verrieben. Man bringt dann in Reagensröhren mit Gummikappe und hält 18 Stunden bei 50°. Labcaseine, die dann keine Flecken zeigen, sind gut, solche mit wenigen Flecken noch brauchbar, solche mit vielen Flecken ungeeignet für die Herstellung plastischer Massen.

R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin. Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geh. RM. 8.80.

In dem vorliegenden, rund 150 Seiten umfassenden Buch gibt K. Freudenberg in erster Linie eine Übersicht über seine eigenen Arbeiten auf den im Titel genannten Gebieten. Im Gegensatz zu anderen derartigen Zusammenstellungen werden nicht die einzelnen Arbeiten auszugsweise aneinandergereiht, sondern es wird unter Eingehen auf viele der sonst in Betracht kommenden Arbeiten die historische Entwicklung der Forschung auf den betreffenden Gebieten dargestellt. Es ist von großem Reiz, an Hand dieses Buches die allmähliche Entwicklung der Probleme, die Art der Fragestellung und die schrittweise Beantwortung der verschiedenen Fragen durch das Experiment von einem der Nächstbeteiligten geschildert zu sehen.

A. Tschirch und Erich Stock, Die Harze. Die botanischen und chemischen Grundlagen unserer Kenntnisse über die Bildung, die Entwicklung und die Zusammensetzung der pflanzlichen Exkrete. 3. Aufl., Band I. Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin 1933. Preis geb. RM. 52.—.

Das für unsere Kenntnisse von der Entstehung und der Chemie der Harze grundlegende Buch von A. Tschirch war längere Zeit vergriffen. Die Neuauflage soll in zwei Bänden, dem vorliegenden allgemeinen Teil und einem zweiten speziellen Teil, dessen Erscheinen in baldige Aussicht gestellt wird, erscheinen. Bei der Bearbeitung hat diesmal Erich Stock mitgewirkt. Der Stoff ist in der Weise gegliedert, daß zunächst die Harzbildung, die Gewinnungsweisen und die Morphologie

[1]) Lait **13**, 362 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I. 3258 (1933).

der Harze unter Beifügung zahlreicher Abbildungen erläutert werden. Weiter werden dann die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Harze eingehend besprochen und schließlich noch kurze Angaben über Verfälschungen, medizinische Anwendung und technische Verwertung, Produktion und Handel, sowie über die Entwicklung unserer Kenntnisse auf dem Harzgebiet gebracht.

G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse. Vierter Band: Spezielle Analyse, 3. Teil: Organische Stoffe, III. Besondere Methoden. Tabellen. 1. und 2. Hälfte, Verlag von Julius Springer, Berlin 1933. Preis geb. RM. 198.—.

Mit den vorliegenden beiden Bänden ist das Handbuch der Pflanzenanalyse zum Abschluß gekommen. Auf 1700 Seiten werden die Verfahren der Analyse organischer Stoffe besprochen. Aus räumlichen Gründen müssen wir darauf verzichten, die einzelnen Abschnitte und ihre Bearbeiter hier anzuführen. Es ist eine erstaunliche Fülle von Arbeitsverfahren von auf den Einzelgebieten besonders erfahrenen Forschern zusammengestellt. Jeder, der mit der Analyse pflanzlicher Stoffe zu tun hat, wird in dem Buch reiche Belehrung finden. L. Fresenius.

Stickstoffbestimmung. Die Verwendung von Selen bei der Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl-Methode besprechen J. Tennant, H. L. Harrel und A. Stull[1]). Schon M. F. Lauro[2]) hat bei Gelegenheit von Analysen von Getreideauszügen den Gebrauch von Selen an Stelle von $CuSO_4$ als Katalysator zur Abkürzung der Kochzeit bei der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung angeregt. Die Verfasser führten Bestimmungen nach der konventionellen[3]) Kjeldahl-Methode, bei der das Kochen mehrere Stunden erforderte, vergleichend mit der Lauro-Methode aus. Bei größter Mannigfaltigkeit der zu untersuchenden Substanzen, Brot, Kartoffelmehl, Kürbis, Blütenpollen von Bäumen und Kräutern, auch Urin nahm die Analyse mit Selen gegen Kupfersulfat nur die Hälfte bis $^2/_3$ der Zeit in Anspruch. Da die benutzten Heizbrenner verschieden waren und da wohl auch zuweilen länger als unbedingt nötig war, gekocht wurde, um völliger Zersetzung sicher zu sein, so sind die Zahlen der Tabelle, die im Original eingesehen werden kann, keine absoluten, doch waren die Resultate entscheidend für die Einführung der Selenmethode. Lauro (a. a. O.) berichtet, daß er etwa $^1/_3$ der Zeit gegen die Arbeit mit Quecksilber und $^1/_2$ der Zeit gegen Arbeit mit Kupfersulfat gebraucht habe, und daß auch der Nichtverbrauch von je 10 *g* Soda oder Pottasche zum Absättigen eine Ersparnis bedeute. Den Selenverbrauch für eine Bestimmung setzt er auf 0,1—0,2 *g* Selen fest.

Zur Bestimmung des anorganischen Stickstoffs bei Maispflanzen nach der Preßsaft-Methode hat R. W. Gerdel[4]) die Aspirationsmethode von A. C. Sessions und Shive[5]) modifiziert.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 410 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 401 (1931). — [3]) Ass. Off. Agr. Chem. Methods 2. ed. (1925). — [4]) Plant Physiol. **7**, 517 (1932). — [5]) Plant Physiol. **3**, 499 (1928).

Das gebildete Ammoniak wird in 4%iger Borsäurelösung aufgefangen und unter Verwendung von Bromphenolblau als Indikator titriert. Preßsäfte können ohne Schaden durch Einfrieren bei -20° C oder durch Toluolzusatz im Eisschrank einige Zeit lang konserviert werden.

Über die Stickstoffbestimmung in Düngesalzen veröffentlichen H. A. J. Pieters und M. J. Mannens[1]) eine Studie. 1. Destillationsverfahren: Die genaueste der verschiedenen zur Verfügung stehenden Methoden ist die, bei welcher das Ammoniak durch Lauge freigemacht, abdestilliert und in einer bekannten Menge überschüssiger Säure aufgefangen wird, deren Überschuß mit kohlensäurefreier Lauge unter Anwendung von Lackmoid oder Methylrot als Indikator zurücktitriert wird. Die Bestimmung des Nitratstickstoffs geschieht ebenso, nur daß das Nitrat durch Zusatz von Devarda-Metall[2]) oder Aluminium mit Kupfersulfat nach C. J. van Nieuwenburg und G. P. de Groot[3]) zu Ammoniak reduziert wird. N. M. Stover und R. B. Sandin[4]) leiten das Ammoniak in eine Borsäurelösung, wobei man direkt titrieren kann, da es ersichtlich ist, daß die Anwesenheit der Borsäure diese Titration nicht beeinflußt, wie Beleganalysen beweisen. Um festzustellen, wieweit Borsäure im Stand ist, Ammoniak festzuhalten, was sehr wichtig ist, wenn man Borsäure verwendet, um abdestillierendes Ammoniak aufzufangen, haben Pieters und Mannens kohlensäurefreie Luft durch mit Borsäure versetzte Ammoniaklösung geleitet und das etwa mitgeführte Ammoniak in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen. Beleganalysen zeigten, daß 100 *ccm* einer 4%igen Borsäurelösung praktisch alles Ammoniak festhalten.

Bei der Nachprüfung der Devarda-Methode fanden die Verfasser, daß sie bei richtiger Ausführung gute Resultate liefert, sie dauert aber lange. Man überzeuge sich, daß das Devarda-Metall nicht stickstoffhaltig sei, sonst bekommt man unrichtige Resultate. Man kann mit gleichem Erfolg mit kleineren Substanzmengen arbeiten und von 0,1 n-Lösungen Gebrauch machen, doch scheinen den Verfassern bei Anwendung kleinerer Mengen von Devarda-Legierung die Resultate unsicher zu werden. Pieters und Mannens haben weiter die neue Modifikation der Nitratstickstoffbestimmung von Th. Arnd[5]) nachgeprüft. Sie waren von diesem Verfahren nicht befriedigt, wahrscheinlich weil das verkupferte Zink durch die große Geneigtheit, bei der Berührung mit der Luft in seiner Aktivität nachzulassen, nicht zuverlässig arbeitet. Sie haben, nach dieser Methode arbeitend, im gleichen Muster stark differierende Stickstoffzahlen gefunden. Besser ist daher:

2. Bestimmung des Nitratstickstoffs nach Schlösing[6]) mittels Eisenchlorürs und Messen des entstandenen Stickoxyds in einer Gasbürette. Genauigkeit 1% des Gesamtstickstoffgehaltes, doch zeigt auch

[1]) Chem. Weekbl. **29**, 573 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **33**, 113 (1894). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 313 (1928). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 241 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 446 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 158 (1932). — [6]) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse II, S. 709 (1877/87).

die Destillationsmethode derartige Abweichungen, so daß es zweckmäßig ist, bis zu drei Bestimmungen auszuführen.

Die Verfasser prüften schließlich noch die Formaldehydmethode[1]) zur Ammoniakbestimmung und die bromometrische Methode von B. Levy[2]).

Sie fassen die Ergebnisse ihrer Studie folgendermaßen zusammen:

1. Die Destillationsmethode ist die genaueste für Ammoniakstickstoff, aber für Serienuntersuchungen ist die bromometrische vorteilhafter, auch die Formaldehydmethode ist hier zu empfehlen. 2. Die Nitratbestimmung geschieht am besten durch alkalische Reduktion zu Ammoniak, vorzugsweise nach Nieuwenburg; für Serienanalysen kann man die Methode Schlösing verwenden. 3. Bei der Ammoniakdestillation kann das Ammoniak ohne Schwierigkeit in 100 *ccm* 4%iger Borsäurelösung aufgefangen und dann direkt mit Lackmoid oder Methylrot als Indikator titriert werden. 4. Die bromometrische Methode kann auch zur Harnstoffbestimmung benutzt werden. K. Fresenius.

Rotenon. Über die Bestimmung des Rotenons in Pflanzenbestandteilen hat Howard A. Jones[3]) Mitteilungen gemacht. Das Rotenon ist ein Insektengift, das in verschiedenen indischen und südamerikanischen Pflanzenteilen vorkommt. Der Verfasser kritisiert die früheren Vorschläge von Tattersfield und Roach[4]) und von Georgi und Curtler, die mit Äther extrahierten und z. T. Methoxylbestimmungen im Extrakt ausführten. Man erhält dabei neben Rotenon noch andere Stoffe, Toxikarol[5]), Degualin[6]) und Tephrosin[7]), die weniger giftig sind. Jones benutzt Tetrachlorkohlenstoff und schlägt folgende Methode vor: 50 *g* des lufttrocknen, durch ein Sieb mit 20 Maschen je Zoll getriebenen Materials werden in einem großen Soxhletapparat mit CCl_4 8 bis 10 Stunden lang, bei Proben mit mehr als 5% Rotenongehalt noch länger, extrahiert. Der Auszug wird in einem kleinen Becherglas eingedampft und 18—24 Stunden zur Krystallisation beiseite gestellt. Das Rotenon krystallisiert in nadelähnlichen Krystallen, welche ein Molekül des Lösungsmittels im Krystall enthalten. Kurz vor der Filtration kühlt man den Auszug 10—15 Minuten lang in Eis, um völliges Auskrystallisieren zu sichern. Die Lösung wird durch einen tarierten Goochtiegel abgesaugt, der eine Scheibe gehärteten Filtrierpapiers enthält, die Krystalle werden mit 10—20 *ccm* eiskaltem Tetrachlorkohlenstoff in kleinen Portionen ausgewaschen. Das Krystallmaterial wird dann bei Zimmertemperatur bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das Produkt wird gewogen, das Gewicht mit 0,719 (= dem Verhältnis zwischen: $C_{23}H_{22}O_6$

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **47**, 457 (1908); **56**, 116 (1917). Diese ursprünglich für Aminoverbindungen angegebene Bestimmung läßt sich ebenso gut auch auf Ammoniumverbindungen anwenden. — [2]) Diese Ztschrft. **84**, 98 (1931). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 23 (1933). — [4]) Ann. Appl. Biol. **10**, 1 (1923). — [5]) E. P. Clark, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 2461 (1930). — [6]) E. P. Clark, Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 313 (1931). — [7]) E. P. Clark, Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 729 (1931).

und $C_{23}H_{22}O_6 \cdot CCl_4$) multipliziert und so das Gewicht des Rotenons erhalten. Zur Ermittlung des Gesamtextraktgewichts befreit man das Filtrat vom Tetrachlorkohlenstoff durch Eindampfen, trocknet bei 105° C 1 Stunde lang und addiert das gefundene Gewicht zu dem oben erhaltenen Rotenongewicht.

Man hat versucht, der CCl_4-Extraktion eine Acetonextraktion zur Gewinnung etwa zurückgebliebenen Rotenons anzuschließen, und hat bei kurzen CCl_4-Extraktionszeiten gute Resultate erhalten, doch erfüllte etwas längeres Extrahieren mit CCl_4 den gleichen Zweck. — Die Temperatur der Extraktion mit CCl_4 sei 70° C, dabei kocht das Lösungsmittel lebhaft. Nicht zuviel waschen, am besten nur, bis das Filtrat farblos abläuft! Die Reinheit des Rotenons kann dadurch kontrolliert werden, daß man die gewogenen Krystalle durch 1stündiges Erhitzen auf 105° C ihres Gehaltes an Krystall-Tetrachlorkohlenstoff beraubt und wieder wägt, wobei das Krystallmaterial zu einer glasigen Masse zusammenschmilzt. Dies CCl_4-freie Rotenon kann dann zur Bestimmung der optischen Drehung benutzt werden, indem man es in Benzol löst. Wenn anzunehmen ist, daß Verunreinigungen des Rotenons optisch inaktiv sind, so kann die scheinbare Reinheit aus der optischen Drehung berechnet werden[1]). Diese Voraussetzung trifft häufig nicht zu, daher sind die so gewonnenen Zahlen nur annähernde. Zur Ermittlung des Schmelzpunktes erwies sich Reinigung durch Umkrystallisieren aus Amylacetat als zweckmäßig. Die Begleiter, Toxikarol, Degualin und Tephrosin lassen sich durch ihre abweichenden Krystallformen leicht unterscheiden; durch Bestimmung des Chlors und des Methoxylgehalts lassen sich weitere Kriterien der Reinheit beibringen.

Einen Farbennachweis für Rotenon haben H. A. Jones und C. M. Smith[2]) beschrieben. Er ist eine Ausgestaltung einer schon 1902 von H. E. Durham[3]) mitgeteilten Reaktion. Die Verfasser geben folgende Ausführungsweise an: Man behandelt 1 *ccm* einer Aceton-Rotenonlösung mit 1 *ccm* Salpetersäure (1:1), läßt die Mischung ½ Minute stehen, verdünnt dann mit 8—9 *ccm* Wasser und setzt 1 *ccm* starkes Ammoniak zu; die entstehende Blaufärbung ähnelt am meisten der vom Bromthymolblauindikator bei p_H 7,2. Es gelingt damit mindestens 0,001 *g* Rotenon nachzuweisen. Die Begleiter des Rotenons wurden ebenfalls geprüft. Degualin verhielt sich wie Rotenon, Tephrosin gab keine Blaufärbung, Toxikarol nur eine sehr blasse Bläuung im Gegensatz zum Tiefblau des Rotenons bei der gleichen Konzentration von 0,001 *g* Substanz. Wie Rotenon verhielten sich auch Isorotenon, Dihydrorotenon und Rotenonhydrochlorid; Oxydationsprodukte des Rotenons gaben aber keine Blaufärbung, auch Acetonauszüge von Pyrethrumblüten und Tabak gaben diese Reaktion nicht. Tephrosin gibt eine blaßblaue Färbung, wenn man konz. Salpetersäure auf das

[1]) H. A. Jones und C. M. Smith, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 2554 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 75 (1933). — [3]) H. E. Durham, quoted by J. D. Gimlette, „Malay Poisons and Charm Cures" 2. ed, S. 221 (1923).

trockne Material auftropft und dann mit Ammoniak weiter behandelt, Toxikarol liefert bei gleicher Behandlung eine tiefe Purpurfärbung.

Man hat versucht, diese Farbreaktionen zu einer quantitativen colorimetrischen Methode der Rotenonbestimmung auszubauen; die Hauptschwierigkeiten liegen in der Abhängigkeit der Farbtiefe von Temperatur und Reaktionszeit, da die Blaufärbung sehr rasch verblaßt. Nach mancherlei Versuchen gelangte man zu einer zwar rohen, aber doch einigermaßen befriedigenden Schätzung des Rotenongehaltes durch raschen Vergleich der bei der Reaktion auftretenden Farben mit einer Stufenreihe vorher eingestellter Normalfarblösungen verschiedener Konzentration von Bromthymolblau in einer Puffer-Lösung mit dem p_H-Wert 7,2. Über die chemische Natur dieser Reaktion ist nichts bekannt. Die Salpetersäurebehandlung bringt wenigstens zwei Verbindungen hervor, von welchen die eine rotgefärbte aus der mit $NaHCO_3$ neutralisierten Lösung mit Essigäther ausziehbar ist; diese ist stabil in saurer oder fast neutraler Lösung und wird in alkalischer Lösung blau und unstabil; sie enthält Stickstoff in irgendwelcher Form.

Die amerikanische Insecticide Division hat diese Methode aufgenommen um Pflanzen, die als Rotenonquellen in Betracht kommen, zu überwachen. Degualin wird mit erfaßt, ist ja aber auch von guter Wirksamkeit. Auch direkt — ohne Herstellung eines Acetonauszugs — prüft man die Pflanzenmuster durch Auftropfen von Salpetersäure und Zufügen von Ammoniak und bekommt die Blaufärbung, wenn auch nur vorübergehend, falls der Rotenongehalt 1% übersteigt. So prüft man auch z. B. ältere Lagerbestände auf ihre Wirksamkeit oder Spritzrückstände, welche längere Zeit Licht und Luft ausgesetzt waren, ob sie das wirksame Rotenon noch nicht durch Zersetzung eingebüßt haben.

K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Ätherische Öle der süßen Pomeranzen und Citronen. Y. R. Naves[1]) hat zwei Arbeiten über die Analyse der genannten ätherischen Öle, über ihre Veränderlichkeit und über die Messung der letzteren veröffentlicht, wobei er in der ersten Arbeit die Methoden der Aldehydbestimmung bespricht und besonders die Methode von C. T. Bennett und M. S. Salamon[2]) mit einer von ihm selbst ausgearbeiteten vergleicht. Die erstere besteht darin, daß man zu 2 *g* Citronenöl 20 *ccm* einer 5%igen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in 80%igem Alkohol hinzugibt und gegen Methylorange oder besser noch Bromphenolblau mit 0,5 n-alkoholischer Kalilauge neutralisiert. An Stelle des Chlorhydrats ver-

[1]) Parfums de France **10**, 198 und 225 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 142 (1933). — [2]) Analyst **52**, 693 (1927); vergl. diese Ztschrft. **80**, 236 (1930).

wendet Naves dagegen freies Hydroxylamin. Man gibt nach seiner Arbeitsweise zu genau abgewogenen und vorher neutralisierten 10 *g* Citronen- oder 20 *g* Pomeranzenöl 10 *ccm* einer 5%igen alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in 80%igem Alkohol und sofort noch 10 *ccm* 0,5 n-alkoholischer Kalilauge sowie 2 Tropfen 4%iger Bromphenolblaulösung und läßt 2 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln stehen. Man titriert darauf mit 0,5 n-Salzsäure bis zur bleibenden Gelbfärbung und führt nebenbei einen Blindversuch aus. Die Differenz der Anzahl *ccm* von Blindversuch und Bestimmung, multipliziert mit 1,008 und 0,76 bei Citronenöl, bezw. mit 1,008 und 0,39 bei Pomeranzenöl, ergibt den Prozentgehalt an Aldehyden als Citral oder Decanal. Bei künstlichen Gemischen gaben beide Methoden ziemlich übereinstimmende Werte, dagegen gab die Methode von Bennett und Salamon bei Ölen geringere Werte als die Methode von Naves. Dieser führt die erhaltenen Differenzen der beiden Methoden auf Umwandlungsprodukte in den Ölen zurück, die beim Lagern derselben entstehen. Man kann daher aus der genannten Differenz auf den Grad der Veränderung schließen. Für gute, zweckmäßig gelagerte Öle dürfte die Differenz bei Citronenöl zwischen 0,40 und 0,60% und für Pomeranzenöl zwischen 0,30 und 0,90% schwanken. Die beim Lagern der Öle sich bildenden Peroxyde der Aldehyde, die mit dem freien Hydroxylamin in Reaktion treten, lassen sich auf nachfolgende Weise bestimmen: Zu 5 *g* Öl gibt man 5 *ccm* salzsaurer Zinnchlorürlösung bekannten Gehaltes und erhitzt 5 Minuten auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten schüttelt man die Mischung mit 15 *ccm* Petroläther aus, hebt denselben ab, wäscht ihn mit 10 *ccm* wäßriger 5%iger Salzsäure, die man zur Hauptmenge gibt, und titriert dann letztere mit 0,01 n-Jodlösung. Nebenbei wird in analoger Weise ein Blindversuch ausgeführt. Die ganze Arbeit muß in CO_2-Atmosphäre ausgeführt werden. In der Veröffentlichung wird ein dazu geeigneter Apparat beschrieben. Aus dem Vergleich mit dem Blindversuch berechnet sich der Gehalt an den im Öl enthaltenen Peroxyden. Frisch bereitete Öle besitzen nur einen geringen Peroxyd-Gehalt, während er bei der Lagerung steigt. Angestellte Versuche zeigten, daß zwischen den Umwandlungsprodukten von Limonen und Wasserstoffsuperoxyd Analogien bestehen.

In einem stark veränderten Pomeranzenöl wurden gefunden: Aldehyde, nach der Methode Bennett und Salamon, 1,82% und nach der Methode Naves 10,08%, Peroxyde 6,18% und außerdem noch Formaldehyd, d-l-Carvon und Spuren einer krystallinen Oxoverbindung, so daß anzunehmen ist, daß diese Produkte zu falschen Aldehydbestimmungen Veranlassung geben. Jedenfalls konnte festgestellt werden, daß die Aldehydbestimmungen mit dem Chlorhydrat (Methode Bennett und Salamon) dem wahren Wert am nächsten stehen dürften und bei freiem Hydroxylamin die Peroxyde mit in Reaktion treten. Durch die Bestimmung der letzteren neben der Aldehydbestimmung kann man einen Anhalt für das Oxydationsstadium des Öles gewinnen.

W. Dehio.

Formalin. Bei der quantitativen Formalinbestimmung in einem pharmazeutischen Präparat fand O. Heim[1]) nach der Wasserstoffsuperoxydmethode, dem Jod- und dem Ammoniakverfahren absolut falsche Werte, was er auf die Anwesenheit von anderen organischen und von anorganischen Substanzen zurückführte. Die Bestimmung konnte aber nach folgendem Verfahren gut durchgeführt werden: 10 *ccm* der Probe (mit einem Gehalt von 0,2% Formaldehyd) versetzt man mit 2 *ccm* konz. Salzsäure und 10 *ccm* m-Silbernitratlösung, schüttelt gut durch und gibt sofort 4 *ccm* 50%iger Natronlauge zu. Man mischt durch Schütteln und läßt, unter gelegentlichem Umschütteln, 15—30 Minuten stehen, wobei eine eintretende Schwärzung die Gegenwart von Formaldehyd anzeigt. Darauf filtriert man und wäscht das Filter mit warmem Wasser nach. Man durchsticht das Filter mittels eines dünnen Stabes und schwenkt es in verdünnter Salpetersäure (1:3) zur Lösung des reduzierten Silbers. Nach Verdünnen der Säure filtriert man vom etwaigen ungelösten Chlorsilber ab, fällt das gelöste Silber im salpetersauren Filtrat durch Zusatz von Salzsäure und bestimmt das gefällte Chlorsilber wie üblich. 2 AgCl = 1 HCHO. Nach dieser Methode fand Heim 0,2% Formaldehyd, während die Jodmethode 0,019% und die Wasserstoffsuperoxydmethode 0,63% ergaben.

Zu besseren Resultaten mit der Jod-, Wasserstoffsuperoxyd- und Ammoniakmethode gelangte J. Büchi[2]) bei der Prüfung verschiedener Methoden, die zum Entwurf zur Pharm. Helv. V. nachgeprüft wurden, wobei allerdings nur die officinellen Präparate wie Formaldehydlösung, Formaldehydseife und -Spiritus zur Untersuchung gelangten. Außer den obengenannten Methoden wurden noch die Natriumsulfitmethode und die mercurimetrische nachgeprüft, die hier alle gut übereinstimmende Werte ergaben, wobei nur die der Ammoniakmethode um 0,1% niedriger als die der anderen Methoden ausfielen. Bei Nachprüfung der die Verfahren störenden Ursachen fand sich, daß Acetaldehyd und Aceton eine Erhöhung der Werte aller Methoden, besonders aber der jodometrischen, hervorrufen, welch letztere auch durch Alkohol beeinflußt wird. Als einfachste und am schnellsten ausführbare Methode empfiehlt Büchi die Natriumsulfitmethode, zu deren Ausführung man eine genau abgewogene, etwa 6 *g* betragende Menge der Formalinlösung in einem Meßkolben auf 100 *ccm* auffüllt und 25 *ccm* dieser Lösung nach Zugabe von 3 Tropfen Thymolphthalein-Lösung mit n-Lauge bis zur Blaufärbung neutralisiert. Darauf gibt man eine gegen Thymolphthalein neutrale Lösung von 6,5 *g* Natriumsulfit in 25 *ccm* Wasser hinzu und titriert vorsichtig mit n-Salzsäure bis zur Entfärbung. 1 *ccm* der n-Salzsäure entspricht dabei 0,03002 *g* Formaldehyd. W. Dehio.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 128 (1929).
[2]) Pharm. Acta Helvetiae **6**, 1 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1172 (1931).

Neuer Analysentrichter mit hoher Filtriergeschwindigkeit.

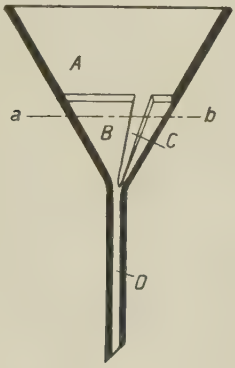
Von

Harald Schäfer.

[Eingegangen am 23. Dezember 1933.]

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuartiger Filtriertrichter beschrieben[1]) und seine größere Filtriergeschwindigkeit im Vergleich zum gewöhnlichen Trichter gezeigt.

Die größere Filtriergeschwindigkeit des neuen Jenaer Analysentrichters wird durch drei Bedingungen erzielt:



1. durch das feste glatte Anliegen des Papierfilters an einer genau unter 60° gepreßten oberen Randfläche;

2. durch die Anordnung eines „hängenden", d. h. teilweise von der Glaswand abstehenden Filters;

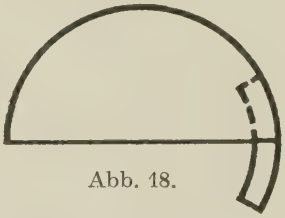


Abb. 18.

3. durch die capillare Saugwirkung eines langen engen Filterrohres.

Aus Abb. 17 geht die Anordnung deutlich hervor. Die Fläche A ist glatt unter 60° gepreßt, die Aussparungen B gewährleisten das Freihängen des unteren Teiles des Papierfilters, während die 3 Stege C das Einrutschen und Zerreißen des Filters verhindern; das Rohr D mit einem lichten Durchmesser von etwa 3 *mm* ist stets mit Wasser gefüllt und wirkt saugend, ohne daß die Möglichkeit besteht, daß von unten Luft eindringt.

Schnitt a-b

Abb. 17.

Abb. 19.

Ein besonderer Kunstgriff verhindert außerdem das Eindringen von Luft am oberen Rand des Papierfilters. Um ein dichtes Anliegen

[1]) Der neue Jenaer Analysentrichter wird vom Jenaer Glaswerk Schott & Gen. hergestellt. Siehe auch P. H. Prausnitz, Chem. Ztg. **57**, 885 (1933).

desselben an der Stelle zu erreichen, wo die dreifache Lage mit der einfachen Lage Papier zusammenstößt, geht man folgendermaßen vor. Man reißt an dem einmal gefalteten Filter einen schmalen Streifen gemäß Abb. 18 (S. 305) an und faltet dann gemäß Abb. 19 (S. 305) so, daß der kleine Streifen vom äußeren Rand der dreifachen Lage über den Rand der einfachen Lage übergreift. Hierdurch wird ein Eindringen von Luft an dieser gefährdeten Stelle ausgeschlossen.

Bei Benutzung des neuen Jenaer Analysentrichters faltet man das Filter im übrigen genau im Winkel von 90^0 (keinesfalls weiter, um ja eine Faltenbildung am hängenden Filter zu vermeiden). Das Filter wird dann wie üblich befeuchtet und gut an die Trichterwandung angedrückt.

Bei den folgenden Filtrationen mit dem gewöhnlichen Trichter wurde das Filter dem jeweiligen Trichterwinkel angepaßt und im übrigen wie beim neuen Jenaer Analysentrichter eingesetzt. Wegen der Verschiedenartigkeit der inneren Fläche bei den gewöhnlichen Trichtern legen sich die Papierfilter jeweils verschieden fest an. In einigen Fällen füllt sich der Stiel mit Wasser, in anderen läuft er leer. Parallelversuche mußten daher mit einer Anzahl verschiedener Stücke dieser Trichter ausgeführt werden.

Deutliche Unterschiede in der Filtergeschwindigkeit machen sich jedenfalls bemerkbar infolge der verschiedenen Durchlässigkeit der Papierrundfilter selbst. Bei Entnahme mehrerer Papierfilter gleicher Sortenbezeichnung aus einer einzigen Packung und bei gleichförmigem Einlegen in den neuen Jenaer Analysentrichter ergeben sich dadurch oft erhebliche Schwankungen der Durchlaufgeschwindigkeit von Wasser. Auch in dieser Hinsicht mußten Mittelwerte genommen werden.

A. Wasserfiltrationen.

Bei Verwendung von vier Analysentrichtern der neuen Jenaer Form Gi 606 (die sich im Gegensatz zu gewöhnlichen Trichtern als völlig gleich erwiesen) sowie fünf gewöhnlichen Trichtern wurde die Ablaufzeit von 20 *ccm* Wasser bestimmt. Die Werte für den neuen Jenaer Analysentrichter sind Mittelwerte von 16 Filtrationen. Die Zahlen für den gewöhnlichen Trichter sind Mittelwerte von 40 Filtrationen.

Filterart	Neuer Jenaer Analysentrichter Gi 606	Gewöhnlicher Trichter
Schwarzbandfilter . .	9,4 Sekunden	74,9 Sekunden
Weißbandfilter . . .	11,7 „	87,3 „
Blaubandfilter	73,6 „	463,7 „

B. Abfiltrieren von Niederschlägen.

Die unten angeführten Zahlen für den neuen Jenaer Analysentrichter sind Mittelwerte von zwei Bestimmungen, die Zahlen für den gewöhnlichen Trichter sind Mittelwerte von vier Filtrationen.

Es wurden hierbei Niederschläge gewählt, die typisch sind für die Filtrationen mit den drei verschiedenartigen Papierfiltern (110 *mm* ∅) von Schleicher & Schüll, wie sie schon oben aufgezählt wurden.

In allen Fällen wurden 0,5 *g* analysenreinen Metallsalzes ($FeSO_4 . 7\,H_2O$, $CaCO_3 + HCl$, $BaCl_2 . 2\,H_2O$) auf 150 *ccm* gelöst; die Fällung mit den üblichen Zusätzen wurde in der Siedehitze vorgenommen und der Niederschlag absitzen gelassen. Nach dem Dekantieren durch das betreffende Filter wurde der Niederschlag hineingespült und mit heißem Wasser (130 *ccm*) gewaschen. Es ergaben sich dann folgende mittlere Durchlaufzeiten (einschl. Zeiten für das Auswaschen):

Niederschlag	Filterart	Neuer Jenaer Analysentrichter Gi 606	Gewöhnlicher Trichter
$Fe(OH)_3$	Schwarzband	5,9 Minuten	18,5 Minuten
$CaC_2O_4 . H_2O$.	Weißband	8,7 „	52,5 „
$BaSO_4$	Blauband	19,0 „	77,6 „

C. Filtration bei starker Belastung des Filters.

Zum Beweis dafür, daß selbst das sehr weiche Schwarzbandfilter im neuen Jenaer Analysentrichter auch bei starker Beanspruchung nicht leidet oder gar reißt, sei noch der folgende Versuch erwähnt: In drei neue Jenaer Analysentrichter wurden Schwarzbandfilter von 110 *mm* ∅ eingesetzt. Danach wurden 15 *g* Sand auf jedes Filter gegeben und je 20mal mit Wasser ausgewaschen. Durch diese Behandlung, die eine starke Belastungsprobe darstellt, wurden die Filter nicht im geringsten beschädigt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die günstige Form des neuen Jenaer Analysentrichters bei verschiedenen, schwer filtrierbaren Niederschlägen eine 3—6fache Erhöhung der Filtriergeschwindigkeit bewirkt, und daß auch bei sehr viel Niederschlag keine Beschädigung des Filterpapiers eintritt.

2. Es wurde auf einen Kunstgriff hingewiesen, der mit Sicherheit das Ansaugen von Luft während der Filtration verhindert.

Argentometrische Halbmikro-Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen.

Von

Friederich Hölscher.

Aus dem chem. Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München.

[Eingegangen am 27. Dezember 1933.]

Zur quantitativen Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen steht eine Reihe von allgemein anwendbaren Methoden zur Verfügung. Zur Bestimmung von Chlor und Brom hat sich für die Zwecke der Mikroanalyse neben der universellen Methode von Carius die Halogenbestimmung im Perlenrohr nach F. Pregl[1]) behauptet, während die Bestimmung von Jod zweckmäßiger nach der einfachen und sehr genauen Methode von Th. Leipert[2]), zumal in der vereinfachten Ausführungsweise nach W. Münster[3]), erfolgt.

Die genannten Methoden lassen sich ohne weiteres den Verhältnissen bei der Analyse nach dem Zentigramm-Verfahren („Halbmikroanalyse"), das mit Einwagen von 20—30 *mg* arbeitet, anpassen. Bei der Übertragung der Bestimmungsmethode für Chlor und Brom ergab sich jedoch das Bedürfnis nach Vereinfachung und Zeitersparnis. Die Methode von Carius ist sehr zeitraubend und läßt nur bei Serienanalysen einen Zeitgewinn erzielen; bei der gravimetrischen Bestimmung von Brom nach der Verbrennungsmethode im Perlenrohr ist nach der Fällung des Halogensilbers mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad erforderlich; das große Adsorptionsvermögen des Silberbromids wird bei der gravimetrischen Bestimmung des Broms nicht immer genügend berücksichtigt[4]). Eine wesentliche Zeitersparnis war daher nur bei Einführung maßanalytischer Bestimmungsmethoden zu erwarten. Die von M. J. Zacherl und H. G. Krainick[5]) und von F. Vieböck[6]) ausgearbeiteten Methoden der nassen Verbrennung mit Chromschwefelsäure-Silberchromat und der acidimetrischen Bestimmung der Halogene sind auf schwerflüchtige Verbindungen beschränkt; bei Nitrogruppen enthaltenden Substanzen muß die acidimetrische Titration wegen der übergehenden Salpetersäure

---

[1]) Die quantitative organische Mikroanalyse (1930).

[2]) Mikrochemie Pregl-Festschrift S. 266 (1929); vergl. auch diese Ztschrft. **84**, 225 (1931).

[3]) Mikrochemie **14**, 23 (1933).

[4]) Vergl. O. Hönigschmid und E. Zintl, Ann. der Chem. **433**, 201 (1923); F. Vieböck, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 493 (1932).

[5]) Mikrochemie **11**, 61 (1932).

[6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 493, 586 (1932).

durch eine spezifische Halogen-Ionen-Bestimmung mit Quecksilberoxycyanid (nach F. Vieböck) ergänzt werden.

Nach dem im folgenden beschriebenen, allgemein anwendbaren Verfahren lassen sich Chlor und Brom in organischen Substanzen nach der Verbrennung im Perlenrohr und Absorption der Verbrennungsprodukte durch 5%iges Hydroperoxyd durch argentometrische Titration mit Hilfe von Adsorptionsindikatoren nach K. Fajans[1]) in einfachster Weise und kürzester Zeit mit gleicher Genauigkeit bestimmen.

Die Verbrennungsmethodik am Platindrahtnetz-Kontakt ist bei sachgemäßer Ausführung durchaus verläßlich, während die vollkommene Zerstörung der organischen Substanz nach der Methode von Carius in einigen Fällen, so bei gewissen aromatischen Halogenverbindungen[2]), sehr erschwert oder unmöglich ist. Zur sicheren Absorption und Reduktion von elementarem Halogen, bezw. Halogenoxyd sind 2—3 *ccm* einer reinen 5%igen Hydroperoxydlösung, die den Verbrennungsprodukten in großer Oberfläche dargeboten wird, vollkommen ausreichend. Die Anwendung einer absolut halogenfreien Sodalösung und halogenfreier Natriumbisulfitlösung (nach F. Pregl) oder der Zusatz von Natronlauge (nach F. Vieböck) erübrigt sich; die Verwendung reiner verdünnter Hydroperoxydlösung allein bietet den Vorteil, daß man für die argentometrische Titration eine möglichst elektrolytfreie Lösung erhält.

Da die bei der Halbmikroanalyse zur Titration gelangende Lösung das Chlor-Ion in einer Konzentration entsprechend einer 0,001—0,01 n-Lösung enthält, muß das von K. Fajans und H. Wolff (a. a. O.) verwendete Fluorescein durch das von J. M. Kolthoff[3]) vorgeschlagene, stärker dissoziierende und stärker adsorbierbare Dichlor-fluorescein ersetzt werden. Der Titrierfehler bei der angegebenen Verdünnung ist kleiner als 1%. Für die Titration des Brom-Ions, das in 0,0005—0,005 n-Lösung vorliegt, erweist sich Eosin auch bei dieser Verdünnung noch als ausgezeichneter Indikator; selbst 0,0005 n-Lösungen lassen sich noch auf 1% genau titrieren.

Die Eignung der beiden Indikatoren für die bei der argentometrischen Halbmikrobestimmung in Frage kommenden Konzentrationen ergibt sich aus den folgenden Titrationen:

---

[1]) K. Fajans u. H. Wolff, Ztschrft. f. anorg. Chem. **137**, 221 (1924); vergl. diese Ztschrft. **84**, 227 (1931); vergl. auch J. M. Kolthoff, diese Ztschrft. **70**, 369 (1927); **71**, 235 (1927).

[2]) Vergl. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 5. Aufl., S. 137 (1931).

[3]) J. M. Kolthoff, W. M. Lauer u. C. J. Sunde, Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 3273 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 376 (1930).

Bestimmung des Chlor-Ions mittels Dichlor-fluoresceins als Indikator (5—10 Tropfen = 0,2—0,4 *ccm* einer 0,01%igen Lösung in 60%igem Alkohol).

Menge des eingesetzten Cl′(NaCl) *mg*	Konzentration n	Verbrauch an 0,02536-n-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	Menge des gefundenen Cl′ *mg*
5,00	0,005	5,55	4,99
„	0,0025	5,54	4,98
„	0,0017	5,57	5,01
		5,55	4,99

Bestimmung des Brom-Ions mit Eosin-Natrium als Indikator (5—10 Tropfen = 0,2—0,4 *ccm* einer 0,1%igen wäßrigen Lösung).

Menge des eingesetzten Br′(KBr) *mg*	Konzentration n	Verbrauch an 0,005072-n-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	Menge des gefundenen Br′ *mg*
3,11	0,005	7,65	3,09
„	0,001	7,67	3,11
„	0,0005	7,70	3,14

Beschreibung des Verfahrens.

Die Verbrennung der Substanz erfolgt in einer den Angaben von F. Pregl (a. a. O.) entsprechenden Apparatur.

Das Perlenrohr aus Supremaxglas[1]) hat eine Länge von 65—70 *cm*, ein Lumen von 0,9 *cm* und eine Wandstärke von 1 *mm*; an das schnabelförmig ausgezogene Rohrende ist ein 1,5 *cm* langes, dickwandiges Röhrchen von 0,5 *mm* Lumen angesetzt, so daß bei senkrecht gehaltenem Rohr wäßrige Lösungen nur langsam abtropfen. Der vordere Rohrteil ist in einer Länge von 27 *cm* mit 2 *mm* langen Stückchen eines 2 *mm* dicken Glasstabs aus Jenaer Geräteglas gefüllt; die Perlenschicht wird durch eine an die Rohrwandung angeschmolzene Hartglasspirale festgelegt.

Der Platinkontakt besteht aus drei je 5 *cm* langen Platindrahtnetzröllchen (aus feinstem engmaschigen Platindrahtnetz) oder Platinkontaktsternen (Heraeus), die man sich behelfsmäßig auch aus dünnem, fächerförmig zusammengebogenen Platinblech herstellen kann. Vor dem Gebrauch werden die Kontakte mit verdünnter Salpetersäure (1:1) ausgekocht und kräftig ausgeglüht.

Zur Beschickung des Rohres saugt man unter Zwischenschaltung eines mit Watte gefüllten Mundstücks reine 5%ige Hydroperoxyd-

[1]) Zu beziehen durch die Firma Dr. Bender u. Dr. Hobein, München.

lösung (aus „Perhydrol, säurefrei", Merck) in die Perlenfüllung auf und läßt die Lösung dann wieder abtropfen; das Ausfließenlassen der Lösung kann man durch Anwendung eines kleinen Handblasebalgs beschleunigen. Die auf die Perlenoberfläche verteilte Flüssigkeitsmenge von 2—3 *ccm* ist zur sicheren Absorption völlig ausreichend. Nachdem man den Rohrteil mit der Perlenfüllung durch Überstülpen eines sauberen weiten Reagensglases geschützt hat, legt man das Verbrennungsrohr so auf das Verbrennungsgestell, daß die Perlenfüllung und 5 *cm* des daran anschließenden Rohrteils über das Ofenende hinausragen; um das Rohr vor Verbiegungen zu schützen, wird der durch das Reagensglas geschützte Rohrteil durch ein Gabelstativ gestützt. Dann schiebt man die Kontakte bis auf 6 *cm* an die Perlenfüllung heran, wobei man zwischen den einzelnen Kontakten jeweils einen Raum von 2 *cm* Länge freiläßt. Über diesen durch den Langbrenner erhitzten Teil des Rohres schiebt man zum Wärmeschutz eine 20 *cm* lange Eisendrahtnetzrolle und setzt ein gleich langes Eisendrahtnetzdach auf das Verbrennungsgestell. Die Perlenfüllung wird durch einen der Ofenwand eng anliegenden Asbestschirm geschützt.

Ausführung der Bestimmung.

Zur Halogenbestimmung wägt man auf einer modernen Analysenwaage[1]) im Platinschiffchen 20—30 *mg* Substanz ein. Flüssigkeiten werden in der bekannten Weise nach F. Pregl in kleine Glascapillaren, in die man vor dem Ausziehen zur capillaren Spitze zwei winzige Körnchen gereinigten Bimssteins gebracht hat, eingewogen; vor dem Einführen ins Rohr legt man die Capillare auf eine kleine Platinblechrinne.

Das Platinschiffchen mit der Substanz wird nun auf 6—7 *cm*, das Platinblech mit der die Flüssigkeit enthaltenden Capillare auf 8—9 *cm* an den Kontakt herangeschoben. Nachdem man eine 5 *cm* lange Eisendrahtnetzrolle auf das Rohr geschoben hat, verschließt man mit einem sauberen, gutpassenden, einfach durchbohrten Kautschukstopfen und schließt unter Zwischenschaltung eines kleinen, mit 50%iger Kalilauge gefüllten Blasenzählers und eines Präzisionsquetschhahnes an den Sauerstoffgasometer an.

Man entzündet nun den Langbrenner und reguliert, sobald der Kontakt auf helle Rotglut erhitzt ist, mittels des Präzisionsquetschhahnes den Sauerstoffstrom auf eine Geschwindigkeit entsprechend 5—7 *ccm* Sauerstoff je Minute ein (Prüfung mit einer Mariotteschen Flasche), schiebt dann das 5 *cm* lange Drahtnetzröllchen vor, so daß

[1]) Für die Zwecke der Analyse nach dem cg-Verfahren hat sich die sogenannte „Schnellwaage" (Nr. 4a) von W. H. F. Kuhlmann, Hamburg, vorzüglich bewährt. Bei einfachster Wägetechnik erreicht man mühelos eine Genauigkeit der Wägung auf 0,01 *mg*.

es den Griff des Platinschiffchens eben berührt, bezw. bei Flüssigkeiten je nach deren Flüchtigkeit auf 1—3 *cm* an das Platinblech heran und stellt eine voll entleuchtete Bunsenflamme unter das rückwärtige Ende des Röllchens.

Man wartet nun zunächst einige Minuten ab, bis die Veränderungen, die die Substanz erleidet, bei unveränderter Stellung des Brenners voll abgeklungen sind. Erst dann rückt man in Abständen von etwa 2 Minuten je 2—3 *mm* mit dem Röllchen und dem Brenner vor, so daß der Brenner stets unter das rückwärtige Ende der Rolle zu stehen kommt. In den meisten Fällen bildet sich in dem Rohrteil zwischen Platinschiffchen und Kontakt ein großer Flüssigkeitstropfen, was die sachgemäße Leitung der Verbrennung sehr erleichtert. Die ganze Kunst der Verbrennung besteht dann im langsamen geduldigen Vergasen dieses Tropfens. Bei leichtflüchtigen Flüssigkeiten wird die Vergasung der Substanz bei unveränderter Stellung des Brenners bereits durch den heißen Sauerstoffstrom erreicht. Man beachte, daß die Wärmeleitung sehr gesteigert wird, sobald man mit dem Saum der Bunsenflamme das Platinschiffchen berührt. Bei dieser Stellung warte man daher einige Minuten mit dem Vorgehen ab und beobachte, ob der Flüssigkeitstropfen merklich rasch verdampft. Sobald die letzten Anteile der Flüssigkeit vergast sind, erhitzt man das Rohr ohne Drahtnetzröllchen, bis es eben dunkel glüht und geht in gleicher Weise in rascher Folge bis zum Langbrenner vor. Zum Schluß erhitzt man das Platinschiffchen, bezw. das Platinblech mit Capillare nochmals auf dunkle Rotglut, löscht dann die Flammen und läßt erkalten, wobei man nach einigen Minuten zur Beschleunigung die Drahtnetzrollen über den kalten Rohrteil schiebt und auch das Drahtnetzdach entfernt. Die Verbrennung fester Substanzen läßt sich bequem in 30 Minuten erreichen; bei Flüssigkeiten dehnt man gegebenenfalls die Verbrennungsdauer bis zu 45 Minuten aus.

Nach dem Erkalten des Rohres entfernt man das Platinschiffchen und die Kontakte, spannt das Rohr in senkrechter Lage in ein Stativ ein, ersetzt das Reagensglas durch einen sauberen, 100—150 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben und gibt aus einer Spritzflasche unter Abspülen der inneren Rohrwandung einige *ccm* destillierten Wassers ins Rohr. Mit Hilfe eines kleinen Handblasebalgs drückt man nun die Flüssigkeit durch die Perlenfüllung in das Erlenmeyerkölbchen. In gleicher Weise spült man das Rohr noch 3mal mit je etwa 10 *ccm* Wasser aus, spült den Rohrschnabel ab und führt auch den Inhalt des Reagensglases unter Nachspülen in den Kolben über. Man erhält so ein Flüssigkeitsvolumen von 40—50 *ccm*.

Vor der Titration stumpft man die Mineralsäure durch Zufügen von 3—4 Tropfen einer halogenfreien gesättigten Natriumacetatlösung ab.

Zur Bestimmung des Chlor-Ions gibt man 5—10 Tropfen (= 0,2—0,4 *ccm*) einer 0,01%igen Lösung von Dichlor-fluorescein in 60%igem Alkohol zur Lösung und titriert aus einer in 0,02 *ccm* geteilten Mikrobürette mit neutraler 0,02 n- bis 0,025 n-Silbernitratlösung. Die zunächst nur schwach opalescierende Lösung trübt sich zunehmend mit der Annäherung an den Äquivalenzpunkt; unter kräftigem Schütteln titriert man nun vorsichtig weiter, bis das Silberchloridsol plötzlich zu groben, rosa gefärbten Flocken koaguliert.

Zur Bestimmung des Brom-Ions fügt man der Lösung 5—10 Tropfen (= 0,2—0,4 *ccm*) einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Eosinnatrium zu und titriert mit neutraler 0,02—0,025 n-Silbernitratlösung. Die Lösung bleibt während der Titration zunächst rosa gefärbt; eben vor dem Endpunkt wird die Farbe mehr blau. Man titriert dann unter kräftigem Umschütteln vorsichtig weiter, bis das Silberbromidsol beim Endpunkt plötzlich zu stark rot gefärbten Flocken koaguliert. Der Umschlag ist sehr scharf.

Der Titrierfehler beträgt bei Verwendung dieser Indikatoren unter den angegebenen Konzentrationsverhältnissen höchstens 1%.

Die Titrationen sind im zerstreuten Tageslicht und ohne längere Unterbrechung durchzuführen, da die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide durch die sensibilisierende Wirkung der Farbstoffe stark erhöht ist.

Beleganalysen.

a) Chlorbestimmungen.

o-Chlor-nitrobenzol: 26,72, 24,83 *mg* Substanz:
6,72, 6,305 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,736 *mg* Ag).
Berechnet Cl: 22,51; gefunden Cl: 22,62, 22,84.

α-Chlor-anthrachinon: 20,55 *mg* Substanz:
4,23 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,189 *mg* Ag).
Berechnet Cl: 14,62; gefunden Cl: 14,81.

Butyl-chloralhydrat: 23,84 *mg* Substanz:
18,08 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,189 *mg* Ag).
Berechnet Cl: 55,04; gefunden Cl: 54,57.

p-Chloranisol: 30,07 *mg* Substanz:
8,23 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,736 *mg* Ag).
Berechnet Cl: 24,91; gefunden Cl: 24,62.

p-Chlortoluol: 24,32 *mg* Substanz:
7,49 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,736 *mg* Ag).
Berechnet Cl: 28,02; gefunden Cl: 27,70.

b) Brombestimmungen.

p-Brombenzoesäure: 19,99, 20,95 *mg* Substanz:
3,96, 4,13 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,736 *mg* Ag).
Berechnet Br: 39,76; gefunden Br: 40,15, 39,96.

m-Brom-nitrobenzol: 25,23 *mg* Substanz:
4,97 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,736 *mg* Ag).
Berechnet Br: 39,58; gefunden Br: 39,93.
p-Dibrombenzol: 21,48, 26,43 *mg* Substanz:
7,12, 8,80 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,736 *mg* Ag).
Berechnet Br: 67,77; gefunden Br: 67,20, 67,49.
Brom-campher: 22,39 *mg* Substanz:
3,79 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,736 *mg* Ag).
Berechnet Br: 34,60; gefunden Br: 34,31.
α-Bromnaphthalin: 23,75 *mg* Substanz:
4,45 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,736 *mg* Ag).
Berechnet Br: 38,60; gefunden Br: 37,98.
Äthylenbromid: 31,36 *mg* Substanz:
16,28 *ccm* $AgNO_3$-Lösung (1 *ccm* = 2,189 *mg* Ag).
Berechnet Br: 85,11; gefunden Br: 84,20.

Die Bestimmung des Kalis in sulfathaltigen Mischdüngern.

Von

C. Krügel und A. Retter.

Laboratorium des Vereins Deutscher Dünger-Fabrikanten.

[Eingegangen am 5. Januar 1934.]

Während die Bestimmung des Stickstoffes und der Phosphorsäure in Mischdüngern allgemein nach Methoden ausgeführt wird, die zu richtigen und in den verschiedenen Laboratorien nahe übereinstimmenden Ergebnissen führen, kann von der Bestimmung des Kalis nicht das gleiche gesagt werden. Alle Methoden, die mit der Fällung der Schwefelsäure durch Bariumchlorid und der Entfernung der Phosphorsäure durch Barit oder Kalk und wieder des Überschusses der letzteren durch Ammoncarbonat arbeiten, leiden an dem Fehler, daß ein Teil des Kalis teils adsorptiv, teils durch mechanischen Einschluß von den Niederschlägen festgehalten wird und der Bestimmung entgeht. Nebenbei ergeben sich infolge der großen Menge der Niederschläge beträchtliche Volumenfehler, die das Ergebnis noch weiter unsicher machen. Für die sulfathaltigen Kalisalze wurden diese Fehler von G. Hager und J. Kern[1]) in überzeugender Weise nachgewiesen.

Die Platinchlorid-Methode nach Finkener-Neubauer vermeidet zwar diese Fehlerquellen, trotzdem ist der Wunsch allgemein, neben

[1]) Landw. Vers.-St. **87**, 365 (1915); vergl. diese Ztschrft. **57**, 478 (1918).

ihr eine Perchlorsäure-Methode zu besitzen, die ebenso genau Ergebnisse verbürgt.

Von den Verfahren, die hierfür in Betracht kommen, Fällung als saures Tartrat oder als Kobaltgelb (Kaliumnatriumkobaltinitrit) verdient das letztere den Vorzug. Die überaus große Empfindlichkeit des bekannten qualitativen Reagenses nach E. Biilmann läßt schon den Schluß zu, daß die Fällung in konz. Lösung quantitativ verläuft. Es ist dies in der Tat der Fall bei den Kalisalzen aller mineralischen Säuren, sofern die Lösungen neutral oder schwach sauer sind. Der gut filtrierbare und auswaschbare gelbe Niederschlag läßt sich zu einer direkten Bestimmung durch Wägung nicht benutzen, weil er keine einheitliche, unveränderliche Zusammensetzung aufweist, sondern neben Kali wechselnde Mengen Natron enthält. Der Niederschlag läßt sich aber leicht in Salzsäure lösen und mit Perchlorsäure eindampfen. Da Kobaltperchlorat in Alkohol leicht löslich ist, stehen der Bestimmung als Kaliumperchlorat keine Bedenken entgegen.

Diese Feststellung ist bereits von K. Gilbert[1]) und von W. Strecker und A. Jungck[2]) gemacht worden. Das Verdienst, das Kobaltverfahren auf die Kalibestimmung in den neuzeitlichen Düngesalzen übertragen und erstmalig seine Brauchbarkeit geprüft zu haben, gebührt Dr. G. Hager, Versuchsstation der Landwirtschaftskammer für die Rheinprovinz, Bonn. Auf seine Anregung hin haben wir uns mit der Ausarbeitung eines im besonderen für die Mischdünger der deutschen Superphosphat-Industrie geeigneten Analysenganges befaßt.

Enthält die zu untersuchende Substanz Ammonsalze, so fällt deren Ammoniak mit der entsprechenden Kaliumkobaltverbindung vorwiegend als $(NH_4)_2NaCo(NO_2)_6$ aus. Liegen einfache Düngesalze vor, so kann man die Ammonsalze vorher durch Abrauchen entfernen. Dabei bedient man sich, um lokale Überhitzungen und damit mögliche Kaliverluste zu vermeiden, stets am besten einer Quarzschale, keines Platingerätes. Bei Superphosphatmischdüngern, die Phosphate und Sulfate des Calciums und Ammoniums enthalten, ist das Abrauchen eine unsichere Operation.

Es gelingt, das Ammoniak nachträglich aus dem Kobaltniederschlag zu entfernen, indem man unter bestimmten Konzentrations- und Temperaturverhältnissen der zur Zersetzung notwendigen Salzsäure Nitrit und Ammoniak aufeinander einwirken läßt. Das zunächst sich bildende Ammoniumnitrit zerfällt beim Erwärmen in Wasser und Stickstoff, der in elementarer Form entweicht. Als geeignet erwiesen sich Konzentrationen der Salzsäure von 1,02—1,10 spez. Gew. bei einer Zersetzungstemperatur von 45—50°. Wir wählten für die Analysenvorschrift die mittlere Kon-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **38**, 184 (1899).
[2]) Diese Ztschrft. **63**, 161 (1923).

zentration, 1,07 spez. Gew. Bei Konzentrationen über 1,10 hinaus verläuft die Entwicklung der salpetrigen Säure zu stürmisch und ein Teil des Ammoniaks entgeht der Zersetzung.

Nachstehende Versuche zeigen den Grad der Zersetzung bei verschiedenen Konzentrationen. In einen 500 *ccm*-Kolben wurden bestimmte Mengen von schwefelsaurem Ammon, Superphosphat und Chlorkalium eingewogen, die bestimmten Typen Am-Sup-Ka (Kali-Ammoniak-Superphosphat) entsprechen. Vom chemisch reinen, getrockneten Chlorkalium wurden genau berechnete und gewogene Mengen eingeführt.

Am - Sup - Ka 8 . 8 . 8.

8% Stickstoff,
8% wasserlösliche Phosphorsäure,
8% Kali (K_2O).
Eingewogen: 1,2665 *g* KCl = 8,00% K_2O.
Gefällt: 50 *ccm* des Filtrates = 1 *g* Substanz mit 0,12665 *g* KCl.

Spezifisches Gewicht der Salzsäure	Menge der Salzsäure *ccm*	Temperatur der Säure ° C	Gewogen $KClO_4$ *g*	K_2O %
1,02	100	50	0,2361	8,03
1,02	100	45—50	0,2375	8,07
1,06	60	48	0,2362	8,03
1,06	100	47	0,2370	8,06
1,07	70	45—50	0,2369	8,05

Dauer der Zersetzung: 1 bis 2 Stunden.

Am - Sup - Ka 4 . 8 . 14.

4% Stickstoff,
8% wasserlösliche Phosphorsäure,
14% Kali (K_2O).
Eingewogen: 2,2162 *g* KCl = 14,00% K_2O.

Spezifisches Gewicht der Salzsäure	Temperatur der Säure ° C	Angewendete Substanzmenge *g*	Gewogen $KClO_4$ *g*	K_2O %
1,02	53	0,5	0,2063	14,03
1,08	45—50	1,0	0,4127	14,03
1,09	„	1,0	0,4125	14,02
1,10	„	0,5	0,2072	14,09
1,12	„	0,5	0,2360	16,04
1,14	„	0,5	0,2318	15,76

Dauer der Zersetzung: 45 bis 100 Minuten.
Angewendet: je 100 *ccm* Salzsäure.

Am - Sup - Ka 4 . 8 . 15.

4% Stickstoff,
8% wasserlösliche Phosphorsäure,
15% Kali (K_2O).

Eingewogen: 2,3746 *g* KCl = 15,00% K_2O.
Gefällt: 50 *ccm* des Filtrates = 1 *g* Substanz.

Spezifisches Gewicht der Salzsäure	Temperatur der Säure ° C	Dauer der Zersetzung Minuten	Gewogen $KClO_4$ *g*	K_2O %
1,02	50	150	0,4468	15,19
1,07	47	90	0,4410	14,99
1,10	47	60	0,4403	14,97
1,12	47	60	0,4502	15,31

Bei dem letzten Versuch ergab auch die schwache Säurekonzentration 1,02 ein etwas zu hohes Resultat. Die Säure 1,12 lieferte einen deutlich zu hohen Kalibefund. In beiden Fällen ließ sich durch Destillieren des gewogenen Kaliumperchlorats mit Natronlauge und Auffangen in 0,1 n-Säure nachweisen, daß Ammoniumperchlorat beigemengt war.

Im Niederschlag 0,4468 *g* wurden 0,00056 *g* Ammoniakstickstoff, entsprechend 0,0047 *g* NH_4ClO_4, gefunden. 0,4468—0,0047 = 0,4421 *g* $KClO_4$ = 15,03% als wahrer K_2O-Gehalt.

Im Niederschlag 0,4502 *g* wurden 0,00122 *g* Stickstoff, entsprechend 0,0102 *g* NH_4ClO_4, gefunden. 0,4502—0,0102 = 0,4400 *g* $KClO_4$ = 14,96% als wahrer K_2O-Gehalt.

Dagegen ergeben die Niederschläge, die aus der Zersetzung mit Säure D 1,07 hervorgehen, stets nur Spuren von zurückgebliebenem Ammoniak, die das Ergebnis nur um 0,01% erhöhen. Man wird mithin die Methode als für technische Analysen genügend genau bezeichnen dürfen.

In Fällen, in denen eine wissenschaftlich genaue Bestimmung erforderlich ist, wird man zu der eben beschriebenen Kontrolle durch Destillation greifen. An ihre Stelle kann auch das Verfahren des Laboratoriums der I. G. Farbenindustrie A. G. treten, bei dem das Ammoniak im gewogenen Perchloratniederschlag nach Zusatz von Formaldehyd titrimetrisch mit Natronlauge bestimmt wird.

Um für genaueste Analysen die letzten Spuren des Ammoniaks vor dem Zusatz der Perchlorsäure zu beseitigen, bietet sich auch folgender Weg: Man dampft die mit Salzsäure zersetzte Lösung des Kobaltniederschlages zur Trockne, trocknet bei etwa 120° nach und raucht die Spuren des vorhandenen Chlorammoniums in einer Quarzschale ab. Man digeriert den Rückstand mit heißem Wasser und Salzsäure, filtriert und wäscht durch ein kleines Filter in die Kalischale.

Wir lassen nunmehr unsere Vorschrift für die Herstellung des Kobaltreagenses und die nähere Beschreibung des Analysenganges folgen:

1. Kobaltreagens: Zu einer Lösung von 220 *g* Natriumnitrit in 500 *ccm* Wasser fügt man allmählich eine Lösung von 132 *g* Kobaltonitrat (das nickelfreie Salz ist nicht erforderlich) in 200 *ccm* Wasser und 200 *ccm* Eisessig zu. Man saugt sodann etwa 1 Stunde lang Luft durch die Flüssigkeit, um das Stickstoffperoxyd zu entfernen. Man läßt mindestens 1 Tag lang stehen, füllt auf 1 *l* auf und filtriert von etwa ausgefallenen kleinen Mengen Kaliumnatriumkobaltinitrit ab. Das Reagens ist in einem kühlen, dunklen Raum aufzubewahren. Man halte davon nicht mehr vorrätig, als innerhalb 1—2 Wochen verbraucht wird.

2. 10%ige Essigsäure: 10 *ccm* Eisessig werden mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt.

3. Salzsäure von 1,07 spez. Gew.: 35 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) werden mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt.

10 *g* Mischdünger werden im 500 *ccm*-Kolben mit 300 *ccm* Wasser unter Zusatz von 10 *ccm* konz. Salzsäure 15 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 50 *ccm* (= 1 *g* Substanz), oder auch, bei über 10% Kaligehalt, 25 *ccm* (= 0,5 *g*) im Becherglas mit Kobaltreagens im Überschuß (25 *ccm*) versetzt. Man rührt 30 Minuten lang aus und filtriert sofort oder läßt nach Belieben noch einige Zeit stehen.

Die Filtration des gelben Kaliumammoniumnatriumkobaltinitrits geschieht durch den Jenaer Glasfiltertiegel mit Ansatzrohr 3 G 4 p. Zunächst wird die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit, die noch tiefrot gefärbt sein muß, durch den Tiegel abgegossen, alsdann wäscht man den Niederschlag durch 5maliges Dekantieren mit 10%iger Essigsäure aus. Nachdem noch der Tiegel 2mal mit Essigsäure nachgewaschen ist, wird die in ihm befindliche geringe Menge des Niederschlages mit kalter Salzsäure (D 1,07) in das Becherglas zurückgespritzt. Der Tiegel wird sodann auf einen kleinen Saugkolben aufgesetzt. Die noch vorhandenen geringen Niederschlagsreste löst man durch mehrmaliges Aufgießen von etwa 90° heißer Salzsäure (D 1,07). Nachspülen mit Wasser darf nicht erfolgen, weil die Konzentration der Salzsäure bestehen bleiben soll. Die Flüssigkeit im Saugkolben gießt man in das den Niederschlag enthaltende Becherglas. Man spült den Kolben mit kalter Salzsäure nach, zuletzt spritzt man die Innenwand des Becherglases von oben nach unten mit der Salzsäure ab. Die Gesamtmenge der Salzsäure kann etwa 70 *ccm* bis 100 *ccm* betragen.

Die Auflösung und Zersetzung des Niederschlages geschieht durch Einstellen des mit einem Uhrglas bedeckten Becherglases in ein mit kleiner Flamme auf 45—50° C konstant zu haltendes Wasserbad. Das

Becherglas auf das heiße Wasserbad oder direkt über eine kleine Flamme zu stellen, ist nicht zweckmäßig. Man beläßt im Wasserbad, unter gelegentlichem Umschwenken, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Je nach der Niederschlagsmenge sind dazu 1—3 Stunden erforderlich. Man läßt alsdann die Flüssigkeit noch 15 Minuten schwach sieden und spült sie danach in eine Kalischale über. Nach Zusatz von Perchlorsäure wird eingedampft und weiter wie üblich verfahren. Das mit Alkohol verriebene Kaliumperchlorat ist nach dem Dekantieren noch 3mal mit je 15 *ccm* Waschalkohol zu verreiben und zu dekantieren.

Anmerkung: Aus der filtrierten Lösung des Mischdüngers scheidet sich zuweilen bei längerem Stehen Gips aus. In solchem Fall ist die Lösung vor dem Abpipettieren nochmals zu filtrieren.

Der Filtertiegel ist vor jeder neuen Filtration durch Auswaschen mit Wasser von der Salzsäure zu befreien.

Um die Filtertiegel dauernd gut filtrierfähig zu halten, ist es notwendig, sie vor Staub geschützt aufzubewahren.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege.

Von

Horst Engel.

Aus dem Institut für Agrikulturchemie und Bakteriologie der Landwirtschaftlichen Hochschule, Berlin-Dahlem.

[Eingegangen am 20. Dezember 1933.]

In einer voraufgegangenen Mitteilung[1]) habe ich für die nasse Verbrennung organischer Kohlenstoffverbindungen einen Zersetzungskolben beschrieben, bei dem das Waschgefäß für die Luft, der Kühler und der Verbrennungsraum übereinander angeordnet und mit Schliffen verbunden sind. Die oft üblichen und bei Bestimmung besonders von sehr geringen Kohlenstoffmengen zu Fehlern Anlaß gebenden Gummistopfen kamen dadurch in Fortfall. Als besondere Vorteile aber waren Raumersparnis und Erhöhung der Handlichkeit und Haltbarkeit der Apparatur zu verzeichnen.

Ich habe inzwischen mit dem Kolben zahlreiche Kohlenstoffbestimmungen, hauptsächlich in Böden, Stallmist usw. durchgeführt, wobei er sich vorzüglich bewährt hat. Er hat im Laufe der Zeit noch einige zweckmäßige Abänderungen erfahren, auf die ich im folgenden kurz hinweisen möchte. Da es sich in einem Fall um eine wesentliche Verbesserung handelt, ist der Kolben in der neuen Form nochmals abgebildet (Abb. 20, S. 320).

---

[1]) Diese Ztschrft. **85**, 242 (1931).

Zunächst einmal — um das Wesentliche gleich vorweg zu nehmen — ist das Waschgefäß (C) oberhalb des Einfülltrichters (c) nicht mehr offen wie bisher, sondern gegen den Trichter abgeschlossen. Nur durch die kleine Öffnung (g) und die Nute (n) kann jetzt die Luft den Waschaufsatz verlassen.

Bei der ersten Konstruktion war es nicht möglich, den Verbrennungsraum (A) gegen die Lauge des Waschaufsatzes abzuschließen. Durch die oft energische Gasentwicklung zu Beginn der Verbrennung kommt es leicht zu einem Überdruck im Kolben, der sich gegen das Waschgefäß hin auszugleichen sucht. Hierbei steigen CO_2-haltige Gase durch das Zuleitungsrohr (d) in dieses Gefäß, was unbedingt zu vermeiden ist, andernfalls es zu CO_2-Verlusten kommt. Durch Drehen des Gefäßes (C) im Schliff (2) kann jetzt die Öffnung (g) vorübergehend verschlossen und damit die Gefahr vermieden werden.

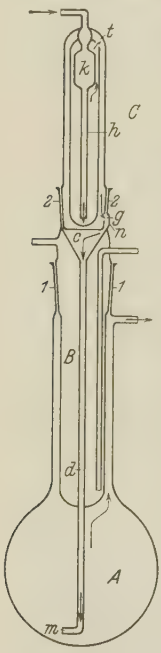


Abb. 20.

Diese Art des Abschlusses von (C) ist der Konstruktion von G. Preuß[1]) nachgebildet worden.

Neu an dem Waschgefäß ist auch, daß das Zuleitungsrohr (h) für die Luft oben bei (k) eine Erweiterung besitzt. Diese dient dazu, die bei unvorhergesehenem Druckanstieg während der Verbrennung hier emporsteigende Kalilauge abzufangen. Sie erfüllt noch einen weiteren Zweck. Bei plötzlich einsetzendem, starken Sog in der Apparatur wurde bei dem älteren Kolben oft Kalilauge durch die Öffnung (t) geschleudert. Von hier lief die Lauge an den Wänden des Waschgefäßes herunter, tropfte in den Trichter (c) ab und gelangte schließlich in den Oxydationsraum. Da sie naturgemäß stets carbonathaltig ist, kam es zu unliebsamen Fehlern. Diese Fehlerquelle ist jetzt weitgehend verringert, da die Erweiterung bei (k) die emporspritzende Lauge aufhält.

Um den Schliff (2) gut zu dichten und den Aufsatz (C) leicht drehen zu können, „ölt" man ihn mit konz. Schwefelsäure. Damit die beim Einsetzen von (C) über den Rand des Schliffes tretende Säure nicht abläuft, ist dieser jetzt, wie die Abbildung zeigt, ein wenig trichterartig ausgeweitet.

Beim Schliff (1) genügt gewöhnliches destilliertes Wasser zum Dichten, da der Kühler (B) nicht gedreht zu werden braucht. Damit

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **25**, 2159 (1912); vergl. diese Ztschrft. **52**, 480 (1913).

das Wasser nicht abläuft, ist auch der Schliff (1) oben zu einem kleinen Kragen erweitert.

Beide Schliffe sind zweckmäßig genormt. Kühler und Verbrennungsgefäß bestehen aus Jenaer Geräteglas, während der Waschaufsatz aus gewöhnlichem Glas bestehen kann.

Auch das hakenförmig umgebogene Ende des Zuleitungsrohres (d) bei (m) ist neu. Beim älteren Kolben verstopfte sich das gerade vorgestreckte Rohrende leicht durch Eindringen von Boden beim Einsetzen des Kühlers. Das wird jetzt durch die Biegung vermieden. Das Zuleitungsrohr darf naturgemäß nicht zu eng sein.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß der Verbrennungskolben für Kohlenstoffbestimmungen jeder Art verwendet werden kann, auch für Mikroanalysen, wie z. B. in Abwässern. Für diesen Fall ist es nur nötig, die Absorptionsgefäße für die aus der Verbrennung stammende Kohlensäure und die Absorbentien entsprechend den nur geringen CO_2-Mengen zu modifizieren. Bei der Untersuchung von Abwässern darf nur eine geringe Menge davon zur Analyse angewendet werden, weil sonst die Oxydationsflüssigkeit zu stark verdünnt wird. Hier sind Gummistopfen auf alle Fälle zu vermeiden [vergl. dagegen H. Bach[1])]. Um sicher zu sein, daß auch die geringsten Spuren CO_2 im Waschgefäß (C) zurückgehalten werden, läßt man für Mikrobestimmungen zur besseren Gasverteilung unten am Zuleitungsrohr (h) ein Jenaer Glasfilterplättchen einbauen[2]).

Über die Anwendung von Chloramin (p-Toluolsulfochloramin-Natrium) in der Maßanalyse.

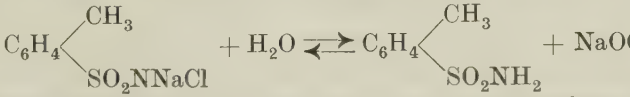
Von

A. S. Komarowsky, Wera Feodorowna Filonowa und I. M. Korenman.

Medizinisch-analytisches Institut in Odessa.

[Eingegangen am 15. Dezember 1933.]

Wäßrige Lösungen von Chloramin üben, wohl infolge der Einstellung eines Gleichgewichtszustandes, entsprechend der Gleichung



oxydierende Wirkungen aus und sind, vor Licht geschützt, haltbar. Sie lassen sich deshalb zu maßanalytischen Zwecken an Stelle des teuren Jods oder der wenig stabilen Lösungen von Hypochlorit oder Chlor

[1]) Diese Ztschrft. **85**, 161 (1931).

[2]) Form 33c, Porengröße 1.

benutzen. Vorschläge in dieser Hinsicht haben A. Noll[1]), der schweflige und arsenige Säure damit titriert, E. Rupp[2]) und Mitarbeiter (zur Antimon- und Zinnbestimmung) und C. L. Hinton und T. Macara[3]) (zur Bestimmung von Aldosen) gemacht. P. N. van Eck[4]) hat Nolls Angaben bestätigt.

Wir haben die Anwendbarkeit des Chloramins zur Bestimmung von Kaliumferrocyanid, Kaliumrhodanid, Hydrazin, Calciumhypophosphit und Schwefelkohlenstoff studiert und es als in diesen Fällen anwendbar gefunden. Wir verwendeten ein Präparat der Firma v. Heyden und lösten davon ohne weitere Reinigung 15 *g* zu 1 *l*. Da das Äquivalent 140,82 (Molekulargewicht 281,64) ist, erhielten wir so eine nahezu 0,1 n-Lösung.

Zur Titerstellung titrierten wir einerseits arsenige Säure

$$As_2O_3 + 2\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2NNaCl\end{cases} + 2\,H_2O = As_2O_5 + 2\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2NH_2\end{cases} + 2\,NaCl$$

unter Benutzung einer Spur KJ und Stärke, andererseits versetzten wir mit Kaliumjodid und Säure und titrierten das freigemachte Jod mit Natriumthiosulfat.

Die Titerlösungen wurden jodometrisch kontrolliert. Wir erhielten nach beiden Methoden durchaus übereinstimmende Ergebnisse.

Bestimmung von Kaliumferocyanid.

Vorversuche ergaben, daß eine quantitative Oxydation mit Chloramin in neutraler oder schwach alkalischer Lösung (bei Anwesenheit von Bicarbonat, Seignettesalz oder Natriumacetat) nicht, sondern nur in schwach saurer Lösung möglich ist:

$$2\,K_4[Fe(CN)_6] + NaOCl + 8\,HCl = 2\,H_3[Fe(CN)_6] + 8\,KCl + NaCl + H_2O.$$

Für die Versuche wurde eine Lösung von 44,3094 *g* $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ (Kahlbaum) in 1 *l* angewendet. Zu 10 *ccm* dieser Lösung wurden in einem Glas mit eingeschliffenem Stopfen 100 *ccm* Wasser zugefügt. Wir erwärmten auf dem Wasserbad bis auf etwa 40° und gaben dann 5 *ccm* 0,5 n-Salzsäure und aus einer Bürette 20 *ccm* 0,1 n-Chloraminlösung zu.

Da es unmöglich ist, den Überschuß von Chloramin jodometrisch zu titrieren, weil in saurer Lösung eine Reduktion des gebildeten $K_3[Fe(CN)_6]$ durch entstandene Jodwasserstoffsäure zu $K_4[Fe(CN)_6]$ führen würde, so benutzten wir zu diesem Zweck As_2O_3. Zu dem Reaktionsgemisch wurden also 0,5—0,8 *g* $NaHCO_3$ und ein bestimmtes Volumen 0,1 n-As_2O_3-Lösung hinzugefügt, deren Überschuß mit einer Chloraminlösung nach Zugabe eines Körnchens KJ und Stärkelösung titriert wurde.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **67**, 411 (1925/26) und **73**, 51 (1928).
[2]) Diese Ztschrft. **73**, 51 (1928).
[3]) Analyst **52**, 668 (1927); vergl. diese Ztschrft. **75**, 311 (1928).
[4]) Pharm. Weekbl. **63**, 1117 (1926).

Außerdem wurde eine Versuchsserie angestellt ohne vorhergehendes Erwärmen. Zu diesem Zweck ließen wir ein gleiches Reaktionsgemisch 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen und bestimmten den Chloraminüberschuß wie angegeben. Die Ergebnisse waren mit den ersten identisch. Sie wurden auf jodometrischem Weg kontrolliert. Die Resultate sind in folgender Tabelle angegeben:

	Jodometrisch nach Kolthoff	Mit Chloramin (mit und ohne Erwärmung)
1	10,47 *ccm* 0,1 n-Jodlösung	10,5 *ccm* 0,1 n-Chloraminlösung
2	10,46 „ „	10,48 „ „
3	10,52 „ „	10,45 „ „
4	10,47 „ „	10,48 „ „
5	10,44 „ „	10,45 „ „
Mittel:	10,47 *ccm*	10,47 *ccm*

Bestimmung von Rhodanid.

Als eine der genauesten Methoden zur Bestimmung von Rhodaniden gilt die jodometrische von A. Thiel[1]). Sie wird auf folgende Weise ausgeführt. Zu der bicarbonathaltigen Lösung von KCNS wird ein Überschuß von 0,2 n-Jodlösung hinzugegeben. Nach 4stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel wird Salzsäure hinzugefügt und der Überschuß an Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$CNS' + 3\,J_2 + 4\,H_2O = SO_4'' + 6\,J' + 7\,H^{\cdot} + HCN$$

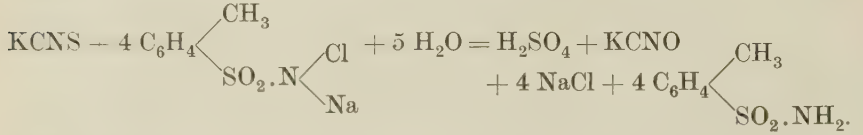
1 Mol Rhodan verbraucht 6 At. Jod; Äquivalentgewicht $= \frac{KCNS}{6} = 16{,}2\,g$.

Es war interessant, das Verhalten des Chloramins zu Rhodanid zu untersuchen. Die von uns angestellten Versuche zeigten, daß wie bei jodometrischer Bestimmung, so auch hier die Zeit von sehr großer Bedeutung ist. So ergaben sich bei Einwirkung von Chloramin auf KCNS während 1—3 Stunden niedrigere Resultate, als bei 4stündigem Stehen. Deshalb führten wir die Bestimmung des Rhodanids unter denselben Bedingungen wie bei dem jodometrischen Verfahren aus.

Zu der KCNS-Lösung (10 *ccm*) wurden 2 *g* $NaHCO_3$, 100—150 *ccm* Wasser und 50 *ccm* 0,2 n-Chloraminlösung hinzugefügt; dann wurde im dunklen Raum bei Zimmertemperatur 4 Stunden stehen gelassen. Der Überschuß von Chloramin wurde nach Zugabe von 20 *ccm* 2 n-Salzsäure und 1—2 *g* KJ mittels Thiosulfats bestimmt oder mittels arseniger Säure,

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2766 (1902); vergl. diese Ztschrft. **56**, 55 (1917).

deren Überschuß in Anwesenheit eines Körnchens KJ mit Chloramin zurücktitriert wurde. Die Oxydation von KCNS verläuft nach der Gleichung:



$$KCNS + 4\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2.N\begin{cases}Cl\\Na\end{cases}\end{cases} + 5\,H_2O = H_2SO_4 + KCNO + 4\,NaCl + 4\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2.NH_2.\end{cases}$$

1 Mol Rhodanid verbraucht bei dieser Reaktion 4 Mol Chloramin; Äquivalentgewicht $= \frac{KCNS}{8} = 12{,}15\ g$.

Die Ergebnisse der Bestimmung sind in folgender Tabelle angegeben.

Jodometrische Bestimmung *ccm* 0,1 n-Jodlösung auf 10 *ccm* KCNS-Lösung	Bestimmung mit Chloramin *ccm* 0,1 n-Chloraminlösung auf 10 *ccm* KCNS-Lösung
59,88; 59,88; 59,85 und 59,85 im Mittel 59,86 = 99,75% KCNS	79,63; 79,63; 79,63; 79,65 und 79,65 79,64 = 99,55% KCNS

Da die Äquivalentgewichte für beide Reaktionen verschieden sind, so sind die Volumina der verbrauchten Lösungen von Jod und Chloramin entsprechend auch verschieden.

Es wurden auch vergleichende Bestimmungen mit Rhodanidlösungen, deren wahrer Gehalt an KCNS unbekannt war, ausgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle angegeben.

Die mittlere Zahl *ccm* 0,1 n-Jodlösung und Chloraminlösung auf 10 *ccm* KCNS-Lösung		1 *ccm* enthält im Mittel *g* KCNS	
Jodlösung	Chloraminlösung	Jodometrische Methode	Chloraminmethode
64,67	86,21	0,1047	0,1047
60,36	80,46	0,0978	0,0977
60,85	81,20	0,0986	0,0987

Es ist interessant, zu bemerken, daß die jodometrische Reaktion nach Thiel, welche sehr langsam verläuft (das Reaktionsgemisch muß 4 Stunden stehen), nach A. Schwicker[1]) augenblicklich vor sich geht, wenn die Lösung mit Hilfe von Ammoniumborat alkalisch gemacht wird. Unsere Versuche in bezug auf die jodometrische Bestimmung

[1]) Diese Ztschrft. **77**, 278 (1929).

des Rhodans haben die Beobachtungen Schwickers vollständig bestätigt; dieselben Versuche ergaben aber bei Anwendung von Chloramin negative Resultate.

Bestimmung des Hydrazins.

Für die Bestimmung des Hydrazins scheint die jodometrische Methode nach R. Stollé[1]) oder E. Rupp[2]) die beste zu sein. Der erstere titriert mit Jod in $NaHCO_3$-haltiger, der letztere in acetat- oder tartrathaltiger Lösung nach 10—15 Minuten, nachdem die entsprechenden Salze (Acetat oder Tartrat) zugegeben waren. Wir fanden, daß beide Methoden ganz identische Ergebnisse liefern.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$NH_2—NH_2 + 4\,J \longrightarrow N_2 + 4\,HJ.$$

Zum Vergleich wurden Bestimmungen des Hydrazins mittels Chloramins ausgeführt, und zwar: a) in $NaHCO_3$-, b) acetat- oder tartrathaltiger Lösung und c) ohne Zufügung dieser Salze.

Die Reaktion mit Chloramin verläuft gemäß der Gleichung:

$$NH_2 - NH_2 + 2\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2N\begin{cases}Cl\\Na\end{cases}\end{cases} = 2\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2NH_2\end{cases} + 2\,NaCl + N_2.$$

a) Bestimmung in $NaHCO_3$-Lösung (direkte Titration). Zu 10 *ccm* einer ungefähr 0,1 n-Hydrazin-Lösung wurden 0,5 *g* $NaHCO_3$ in 15 *ccm* Wasser, ein Kryställchen KJ als Indikator und 0,5%ige Stärkelösung zugegeben. Die Titrierung mit Chloramin bis zur Blaufärbung wurde sofort ausgeführt. Das Ende der Reaktion tritt scharf auf. Die Titrierung muß langsam unter starker Durchmischung der Lösung ausgeführt werden.

b) Bestimmung in acetathaltiger Lösung. Zu 10 *ccm* der Hydrazinlösung setzten wir, wie im vorigen Versuch, in einem mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Glas 0,5 *g* Natriumacetat in 15 *ccm* Wasser und 20 *ccm* 0,1 n-Chloraminlösung zu. Nach 15—20 Minuten langem Stehen unter öfterem Durchmischen wurde der Überschuß von Chloramin mittels Thiosulfats oder arseniger Säure zurücktitriert.

c) Bestimmung in neutraler Lösung. 10 *ccm* der Hydrazinlösung wurden mit 20 *ccm* 0,1 n-Chloraminlösung in einem Glas mit eingeschliffenem Stöpsel etwa 5 Minuten geschüttelt, bis sich keine Stickstoffbläschen mehr entwickelten.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **66**, 322 (1902); vergl. diese Ztschrft. **42**, 662 (1903).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **67**, 140 (1903); vergl. diese Ztschrft. **42**, 663 (1903).

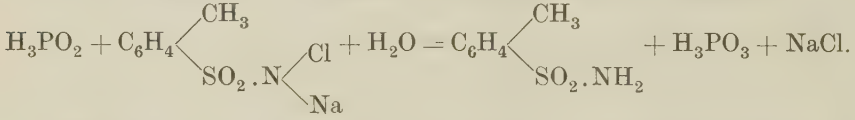
Die Ergebnisse nach diesen drei Bestimmungsmethoden sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt und mit denen der jodometrischen Methoden nach Stollé und Rupp verglichen. Der Vergleich mit den letzteren zeigt, daß die Chloraminmethode an Genauigkeit den jodometrischen Methoden nicht nachsteht.

Jodometrische Methode		Chloraminmethode		
Stollé	Rupp	In $NaHCO_3$-Lösung	In Acetatlösung	In neutraler Lösung
12,07	12,03	12,07	12,07	12,09
12,07	12,07	12,05	12,07	12,05
12,07	12,07	12,05	12,07	12,07
12,04	12,07	12,07	12,10	12,05
Im Mittel: 12,063	12,06	12,06	12,08	12,07

Da das Hydrazinsulfat als Ursubstanz in der volumetrischen Analyse von vielen empfohlen wird[1]), kann es für die Titerstellung des Chloramins gebraucht werden.

Bestimmung von unterphosphoriger Säure.

Die Bestimmung dieses Salzes mittels Chloramins gab uns ganz befriedigende, wenn auch etwas niedrigere Resultate im Vergleich mit der jodometrischen Bestimmung nach E. Rupp und A. Finck[2]). Zu 20 *ccm* einer Lösung von 1,1304 *g* $Ca(H_2PO_2)_2$ in 250 *ccm* Wasser fügten wir 10 *ccm* Schwefelsäure (1:5) und 30 *ccm* 0,1 n-Chloraminlösung hinzu. Nach 24 Stunden gab man 2 *g* KJ zu und titrierte das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Zum Vergleich wurde auch bei identischen Versuchsbedingungen die jodometrische Bestimmung ausgeführt. Je drei Bestimmungen ergaben im Mittel: 0,0899 *g* $Ca(H_2PO_2)_2$ nach der jodometrischen Methode und 0,0895 *g* $Ca(H_2PO_2)_2$ nach der Chloraminmethode.

Schwefelkohlenstoff.

Obgleich nach Ansicht von E. André[3]) die Umsetzung des Schwefelkohlenstoffs mit starker alkoholischer Kalilauge quantitativ unvollkommen zu Kaliumxanthogenat führt und von Nebenreaktionen be-

[1]) J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, S. 114 u. 380 (1931).

[2]) Arch. der Pharm. **240**, 663 (1902); vergl. auch diese Ztschrft. **54**, 311 (1915).

[3]) Bull. soc. chim. de France [4] **33**, 1678 (1923); vergl. diese Ztschrft. **65**, 157 (1924/25).

gleitet wird, beschlossen wir doch, die jodometrische Methode Gastines[1]) mit der Chloraminmethode zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs zu vergleichen. Die Methode Gastines wurde von K. B. Lehmann[2]) bei Bestimmung von CS_2 in der Luft und von L. G. Radcliffe[3]) bei Bestimmung in Kohlenstofftetrachlorid angewendet.

Wir lösten 0,9244 *g* technischen Schwefelkohlenstoff in 100 *ccm* 5%iger alkoholischer Kalilauge. Für jeden Versuch benutzten wir 10 *ccm* der erhaltenen Kaliumxanthogenatlösung. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und mit 0,1 n-Chloraminlösung in Anwesenheit von Jodkalium und Stärke als Indikator titriert.

Zum Vergleich wurden auch die Bestimmungen nach Gastine ausgeführt. Das Mittel aus zwei Bestimmungen nach jeder Methode ergab: 11,76 *ccm* 0,1 n-Jodlösung (= 0,0894 *g* CS_2) und 12,0 *ccm* 0,1 n-Chloraminlösung (= 0,0912 *g* CS_2) statt 0,0924 *g*. Leider mußten wir uns aus Mangel an Material mit diesen zwei Versuchen begnügen.

Zum Schluß wollen wir kurz noch einige Versuche angeben, die die Stabilität der Chloraminlösungen betreffen, da wir in dieser Beziehung auf die verschiedensten Meinungen stoßen. So stellten K. und W. Böttger[4]) bei reinen Chloraminlösungen bereits nach 14 Tagen einen Titerrückgang von etwa 0,8% fest. Nach R. Dietzel und K. Täufel[5]) bleibt der Titer von 0,1 n-Chloraminlösungen 11 Tage unverändert. Nach A. Noll[6]) sollen derartige Lösungen 1 Monat lang ohne wesentliche Titeränderung haltbar sein. Nach E. Rupp[6]) endlich ist der Titer nach 4 Monaten noch unverändert.

Wir untersuchten zuerst das Verhalten der Chloraminlösungen beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Zu 10 *ccm* ungefähr 0,1 n-Chloraminlösung wurden in einem Stöpselglas 100 *ccm* Wasser zugefügt, dann wurde 30 Minuten auf dem Wasserbad bei 60° stehen gelassen. Dabei wurde der Titer vor und nach dem Erwärmen mittels As_2O_3 und $Na_2S_2O_3$ bestimmt. Wir erhielten folgende Resultate.

	Vor dem Erwärmen	Nach dem Erwärmen
0,1 n-As_2O_3-Lösung	10,55 *ccm* und 10,52 *ccm*	10,52; 10,50; 10,52 *ccm*
0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	10,52; 10,52; 10,52 *ccm*	10,52; 10,53; 10,52 *ccm*

[1]) Compt. rend. **98**, 1588 (1884); vergl. diese Ztschrft. **49**, 231 (1910).
[2]) Arch. f. Hygiene **20**, 61 (1894).
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **28**, 229 (1909); vergl. diese Ztschrft. **49**, 231 (1910).
[4]) Diese Ztschrft. **70**, 225 (1927).
[5]) Apoth. Ztg. **44**, 989, 1007 (1929).
[6]) a. a. O.

Somit verursacht die Erwärmung keine merkbare Zersetzung des Chloramins.

Außerdem wurden die Titerbestimmungen der Chloraminlösung nach ihrer Herstellung in verschiedenen Zeiträumen ausgeführt. Am 30. März 1931 wurde eine ungefähr 0,1 n-Chloraminlösung bereitet, im Dunkeln aufbewahrt und ihr Titer an den unten angegebenen Tagen bestimmt.

Datum	Normalität der Chloraminlösung
3. IV. 31	0,1004
8. IV. 31	0,1004
16. IV. 31	0,1004
13. V. 31	0,1004
8. IX. 31	0,0991

Folglich beobachteten wir im Verlauf von 40 Tagen keine Veränderung des Titers. Vom 13. Mai bis 8. August, d. h. während der drei wärmsten Sommermonate, verminderte sich der Titer nur um 0,0013.

Eine Trennungsreaktion für Quecksilber-Ion.

Von

M. Stschigol[1]).

Abteilung für analytische Chemie des Kiewer Pharmazeutischen Instituts.

[Eingegangen am 27. Dezember 1933.]

Die verschiedenen Reaktionen zum Nachweis von Quecksilber-Ionen kann man in zwei Gruppen einteilen: Zur ersten gehören die Reaktionen, die gestatten, Quecksilber-Ion in Gemischen mit bestimmten Kationen oder bei Abwesenheit des einen oder des anderen Kations nachzuweisen. Zur zweiten Gruppe gehören diejenigen, die zum Nachweis desselben in Mischungen mit allen Kationen der fünften Gruppe gehören und zu denen auch die sogenannten Trennungsreaktionen zu rechnen sind.

Zur ersten Gruppe gehört die Reaktion nach N. A. Tananaeff[2]), bei welcher das $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion durch Zinnchlorür in Gegenwart von Anilin zu metallischem Quecksilber reduziert wird.

$$2\,Hg^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = Hg_2^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$
$$Hg_2^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = Hg + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **133**, 372 (1924); vergl. diese Ztschrft. **65**, 362 (1924/25).

Hierbei stört allerdings die Anwesenheit von Silber-Ionen, da diese in Gegenwart von Anilin ebenfalls durch Zinnchlorür reduziert werden (zu metallischem Silber).

Weiterhin die Reaktion nach P. Cazeneuve[1]) mit Diphenylcarbazid in schwach saurer Lösung, bei welcher Chromate und Molybdate sowie auch Kupfer-, Eisen- und Kobaltsalze stören.

Sodann die Reaktion nach K. Heller und P. Krumholz[2]) mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in alkoholischer Lösung, bei welcher größere Mengen von Chlor-Ionen sowie auch Kupfersalze stören.

Zur zweiten Gruppe, die die Abtrennung des Quecksilber-Ions bezweckt, gehört die Reaktion mit Natriumsulfid[3]), die darauf beruht, daß HgS in alkalischem Medium sich unter Bildung eines Thiosalzes in einem Überschuß von Natriumsulfid löst

$$HgCl_2 + Na_2S = HgS + 2\,NaCl$$
$$HgS + Na_2S = Na_2HgS_2,$$

während die übrigen Kationen als Hydroxyde oder Sulfide ungelöst bleiben. Nach der Filtration wird das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei eine Schwarzfärbung oder ein schwarzer Niederschlag durch Quecksilber entsteht

$$Na_2HgS_2 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2S + HgS.$$

Die Trennungsreaktion, die ich für Quecksilber ausgearbeitet habe, beruht darauf, daß in alkalischem Medium aus allen Verbindungen, die $Hg^{\cdot\cdot}$- oder $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion enthalten, das Quecksilber durch Glycerin zu metallischem Quecksilber reduziert und ausgefällt wird[4])

$$HgX_2 + 2\,NaOH = HgO + 2\,NaX + H_2O$$

$$HgO + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} = Hg + H_2O + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ C{=}O \\ | \\ H \end{matrix}$$

Diese Reaktion wurde an einer Reihe von Mischungen mit Verbindungen folgender Metalle ausgeführt: Bi, Cu, Fe, Sn, As, Sb, Pb, Ag, Co, Ni usw. Hierbei wurden entweder Hydroxyde oder Oxyde der genannten Metalle erhalten, während nur Silber teilweise zum Metall reduziert wurde. Darauf wurde die Reaktion noch mit in Wasser löslichen und

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **41**, 568 (1902).

[2]) Mikrochemie **7**, 216 (1929).

[3]) N. A. Tananaeff, Tüpfelmethode der angew. chem. Analyse S. 81 (1926). (Russisch.)

[4]) Auf dieser Reaktion beruht auch eine von mir ausgearbeitete Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers, über die in der folgenden Arbeit (S. 330) berichtet wird.

unlöslichen Quecksilberverbindungen in Mischungen mit allen Kationen der fünften Gruppe ausgeführt.

Ausführungsform.

Zu einem Teil der zu untersuchenden trocknen Mischung oder der gelösten Substanz gibt man ein gleiches Volumen einer 10%igen Kaliumjodidlösung, schüttelt gut durch und gibt eine genügende Menge 30%iger Natronlauge hinzu. Dann erwärmt man und filtriert. Zum Filtrat, welches jetzt das Quecksilber als K_2HgJ_4 enthält, fügt man 1 *ccm* Glycerin und darauf noch 2—3 *ccm* der 30%igen Natronlauge hinzu, erwärmt die Mischung und kocht einige Minuten. Hierbei fällt, je nach der Konzentration der Lösung, das Quecksilber als schwarzer feinpulvriger Niederschlag aus oder es tritt eine deutliche Dunkelfärbung der Lösung ein.

Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt bei Gegenwart aller anderen Kationen: $0{,}25.10^{-3}$—$0{,}35.10^{-3}$ bei einer Verdünnung der Lösung bis auf 5—6 *ccm*.

Erforderliche Reagenzien: 1. 10%ige KJ-Lösung
2. 30%ige Natronlauge
3. Glycerin.

Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Quecksilbers.

Von

M. Stschigol[1]).

Abteilung für analytische Chemie des Kiewer Pharmazeutischen Instituts.

[Eingegangen am 27. Dezember 1933.]

Wie ich in der vorhergehenden Abhandlung über eine Trennungsreaktion des Quecksilbers bereits mitgeteilt habe[2]), läßt sich das dort angegebene Prinzip der Fällung des Quecksilbers aus alkalischer Lösung durch Glycerin auch zur quantitativen Bestimmung benutzen.

Während die bisher vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers (hinsichtlich deren ich auf die Literatur verweise) vielfach nur in bezug auf die Wertbestimmung bestimmter pharmazeutischer Präparate ausgebildet worden sind, ist die neue Methode allgemein zur Bestimmung des Quecksilbers in anorganischen und organischen Verbindungen anwendbar. Sie gründet sich auf die Fähigkeit des Glycerins, in alkalischer Lösung das Quecksilber-Ion zu

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.
[2]) Diese Ztschrft. **96**, 328 (1934).

metallischem Quecksilber zu reduzieren und aus seinen Verbindungen auszuscheiden, wobei das Glycerin in Glycerinaldehyd übergeht.

1. $HgX_2 + 2\,NaOH = HgO + 2\,NaX + H_2O$

2. $HgO + \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{matrix} = Hg + H_2O + \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\C{=}O\\|\\H\end{matrix}$

Die Methode ist zuerst an reinem Quecksilber und Quecksilberoxyd ausprobiert worden und danach an einer Reihe verschiedener Verbindungen, wobei Präparate von Kahlbaum benutzt wurden.

Arbeitsvorschrift.

Die Einwage von 0,2—0,4 *g* löst man in einem Erlenmeyerkolben von 200 *ccm* in Wasser (bezw. unter Säurezusatz) auf, fügt nach erfolgter Lösung einige Glasperlen hinzu (um gleichmäßiges Sieden zu erzielen) und darauf 20—30 *ccm* 30%iger Natronlauge sowie 5—10 *ccm* Glycerin. Dann erwärmt man die Mischung über freier Flamme auf einem Drahtnetz und erhält sie 5 Minuten im Sieden, wobei sich das Quecksilber als graues, feinkörniges Pulver abscheidet. Man verdünnt die Lösung mit ungefähr der Hälfte Wasser auf etwa 100 *ccm* und filtriert durch ein doppeltes Filter.

Das Filter mit dem Niederschlag wäscht man am besten mit Wasser so lange aus, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Halogene (mit $AgNO_3$) oder keine alkalische Reaktion gegen Lackmus mehr gibt, und bringt den ausgewaschenen Niederschlag vom Filter wieder in den Kolben, in welchem die Fällung erfolgt ist, zurück, gibt 10—15 *ccm* heißer konz. Salpetersäure (D 1,4) hinzu und erwärmt leicht bis zur völligen Auflösung des Quecksilbers. Dann verdünnt man die Lösung mit etwa 50 *ccm* Wasser, gibt zur Zerstörung der Stickoxyde so lange gesättigte Permanganatlösung zu, bis eine schwache Rötung bestehen bleibt, und entfärbt wieder durch Zusatz von wenig Ferrosulfat. Die vollständig abgekühlte Lösung titriert man mit 0,1 n-Ammonrhodanidlösung (Indikator Ferriammoniumsulfat).

1 *ccm* 0,1 n-Ammonrhodanidlösung = 0,01003 *g* Hg.

Wie aus der Tabelle zu erkennen ist, gibt die von mir ausgearbeitete Methode völlig genaue Resultate und erfordert dabei zur Ausführung nur einen verhältnismäßig geringen Zeitaufwand, außerdem gestattet sie die Bestimmung des Quecksilbers in Komplexsalzen und in Verbindungen mit einem zusammengesetzten Anion. Die Komplexverbindungen werden dabei allmählich in ihre Komponenten zerlegt, was sich deutlich beim Verlauf der Reaktion beobachten läßt. So fällt z. B. aus dem

Tabelle.

Substanz	Einwage	Verbrauchte 0,1 n-Rhodanlösung *ccm*	Gefunden *g* der Einwage	Gefunden % der Einwage	Gefunden %Hg	Kontrollbestimmung	Bemerkung
Hg	0,3462	34,40	0,3459	—	99,65	—	Die Einwage in HNO_3 gelöst.
„	0,3340	33,20	0,3330	—	99,70	—	
„	0,3024	30,10	0,3019	—	99,83	—	
HgO	0,2102	19,30	0,2090	99,43	—	—	
„	0,2478	22,80	0,2469	99,64	—	99,54	
Hg_2Cl_2	0,2802	23,50	0,2774	99,00	—	—	
„	0,2620	22,00	0,2597	99,12	—	—	
„	0,3956	33,30	0,3931	99,40	—	—	
„	0,3580	30,10	0,3553	99,25	—	99,14	
$HgCl_2$	0,2024	14,80	0,2010	99,30	—	—	Titration nach E. Rupp.
„	0,2096	15,30	0,2077	99.57	—	—	
„	0,2748	20,10	0,2730	99,35	—	99,24	
HgJ_2	0,5416	25,53	0,53474	98,73	—	—	
„	0,3402	14,80	0,3364	98,88	—	—	
$HgJ_2 + 2\,KJ = K_2HgJ_4$	0,2490 + 10 *ccm* 5%ige KJ-Lösg.	10,75	0,2443	98,11	—	—	
„ „	0,2490 + 20 *ccm* 5%ige KJ-Lösg.	10,80	0,2454	98,55	—	—	
„ „	0,2004 + 25 *ccm* 5%ige KJ-Lösg.	8,70	0,1977	98,65	—	—	
$Hg(CH_3COO)_2$	0,1902	11,85	0,1888	99,30	-	—	Direkte Titration in HNO_3.
„	0,3326	20,80	0,3313	99,50	—	99,18	
$Hg(C_6H_5COO)$	0,1694	7,65	0,1692	99,88	—	99,50	
„	0,2062	9,30	0,2058	99,80	—	—	„
Salicylsaures Quecksilber „Poison“	0,2248	12,30	0,1233	—	54,90	—	Einwage unter Erwärmen gelöst.
„ „ „	0.2012	11,02	0,1105	—	54,92	54,45	
Sozojodol-Quecksilber	0,3998	12,75	0,1278	—	31,96	—	Nach der Literatur 32% Hg.
„ „	0,2006	6,40	0,06419	—	31,99	—	

Komplexsalz K_2HgJ_4 zuerst ein oranger, dann gelb und zum Schluß schwarz werdender Niederschlag aus.

Der Zerfall des Komplexes verläuft anscheinend nach der Gleichung:

$$K_2HgJ_4 = 2\,KJ + HgJ_2.$$

Diese Reaktion ist bekanntlich umkehrbar. Die Störung des Gleichgewichtes wird dadurch erreicht, daß HgJ_2 unter dem Einfluß von Glycerin und Alkali in metallisches Quecksilber zerlegt wird, welches aus der Reaktion ausscheidet, so daß dieselbe nicht mehr umkehrbar ist. Daher verläuft der Prozeß quantitativ bis zu Ende.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Forst.

Die Methode zur Verfolgung von chemischen Vorgängen usw. in nichtwäßrigen Lösungen von A. Chrétien[1]) beruht auf der Messung der Dielektrizitätskonstante derselben. Der Verfasser hat die klassische Methode von W. Nernst modifiziert. Zwei Arme einer Brücke sind durch zwei veränderliche Kondensatoren ersetzt, die durch Quarz isoliert sind und gleiche maximale Kapazität (0,001 Mikrofarad) haben. Der Kondensator ist nach der ballistischen Methode geeicht worden, indem eine Spannung von 500 Volt benutzt wurde. Die Messung besteht darin, die Brücke dadurch auszugleichen, daß man die unbekannte Kapazität und die beiden Brückenkondensatoren einander angleicht.

Als erregende Stromquelle verwendet der Verfasser statt der alten Induktionsspule einen ungedämpften Schwingungskreis mit Gitterröhre. Die Erregung erfolgt induktiv, um die durch die während der Messung auftretenden Kapazitätsänderungen verursachten Frequenzänderungen zu vermindern, weil sie zu Fehlern Anlaß geben. An Stelle des Telephons wird ein Galvanometer verwendet. Im übrigen sind alle nötigen Vorsichtsmaßregeln einzuhalten. Die einzelnen Teile haben eine feste Lage. Sie sind in Metallgehäuse eingekapselt und diese geerdet. Dadurch wird die Anordnung sehr empfindlich. Als Meßgefäß dient ein cylindrisches Gefäß aus Glas mit vertikaler Achse. Als Stromzuführung dienen auf dem Glas niedergeschlagene Silberüberzüge. Das Ganze sitzt in einem Thermostaten und ist an jedem Ende mit einem Schutzring versehen. Mit Luft gefüllt, beträgt seine Kapazität 50 *ccm*. Die gesamte Vorrichtung dient zum Studium der Neutralisation von schwachen Säuren mit schwachen Basen, der Bildung von Basen, Säuren, komplexen Salzen, Molekülverbindungen, zum Vergleich von Isomeren und der Untersuchung von Zwischenprodukten, d. h. von organischen Körpern

[1]) Compt. rend. **192**, 1385 (1931).

in organischen Lösungsmitteln. In wäßriger Lösung würde meist Assoziation eintreten.

Der Bericht über eine physikalisch-chemische Analysenmethode in organischer Lösung durch Messung der Dielektrizitätskonstante von A. Chrétien und P. Laurent[1]) ist eine Fortsetzung dieser Arbeit. Die Verfasser bringen neue Untersuchungen mit der schon früher beschriebenen Methode. Die verschiedensten Stoffpaare wurden untersucht: Phenol—Chinolin, Phloroglucin—Pyridin, α-Dinitrophenol—Phenazin, Nitrophenol—Anilin und α-Dinitrophenol—Anilin. Es zeigte sich erneut, daß die Methode geeignet ist, den sauren oder alkalischen Charakter von Substanzen in Abwesenheit von Wasser festzustellen. Viele der sich anzeigenden Salze sind sonst noch nie beobachtet worden. W. Forst.

Eine graphische Methode zur Vorausbestimmung des Siedepunktes bei wechselnden Drucken beschreibt E. Schlenker[2]). Es besteht zwischen Druck p und der Temperatur T folgende Beziehung:

$$\ln p = \frac{Q}{RT} + k,$$

wobei Q die molare Verdampfungswärme und R die Gaskonstante bedeuten. p und T, hieraus errechnet und graphisch aufgetragen, ergeben eine schwach gekrümmte Kurve. Nach E. R. Cox[3]) erhält man eine gerade Linie, wenn man als Abszisse den Ausdruck $\frac{1}{230 + t}$ benutzt, wobei t den Siedepunkt in ° C angibt. Um den Siedepunkt einer beliebigen Substanz bei einem beliebigen Druck vorherzusagen, genügt es, zwei ihrer Siedepunkte bei verschiedenen Drucken zu kennen. Man zieht dann durch die beiden zugehörigen Punkte in dem erwähnten Koordinatensystem eine Gerade, auf der alle andern Siedepunkte dann liegen. Der Verfasser erhielt bei Glycerinlösungen gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten. W. Forst.

Colorimetrie. Der Bericht über die Verwendung des Colorimeters von Duboscq zur Bestimmung der Farben durch Analyse in den verschiedenen Spektralbereichen von P. Woog und R. Sigwalt[4]) enthält die Beschreibung einer dem von E. Leitz[5]) entworfenen Mischfarbencolorimeter ähnlichen Vorrichtung zur Bestimmung der Farben. Betreffs genauer Einzelheiten muß deshalb auf das Original verwiesen werden.

Über die photoelektrische Colorimetrie, und zwar über die Anwendung der Sperrschichtzelle, berichtet R. H. Müller[6]). Der Zweck der Arbeit ist, die bedeutenden Eigenschaften der genannten Zelle, die mit den bekannten Halbleiterphotozellen identisch ist, aufzuzeigen und ihre Anwendung auf die Colorimetrie zu schildern. Massives Kupfer ist mit einer dünnen Schicht Cuprooxyd überzogen und dieses wiederum mit

[1]) Compt. rend. **195**, 792 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 1001 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. **15**, 592 (1923). — [4]) Compt. rend. **195**, 1251 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 276 (1933). — [6]) Mikrochemie **11**, 353 (1932).

einem sehr dünnen, durchlässigen Film von Metall. Zwischen den beiden Metallschichten wird die Verbindung hergestellt. Beim Beleuchten dieser Anordnung fließen Elektronen vom Cuprooxyd zu der Kupferplatte. Der Strom ist der Lichtstärke direkt proportional. Es gibt Zellen, bei denen sich der Photoeffekt an der hinteren Grenze abspielt. Diese sind dann ultrarotempfindlich, weil die Cuprooxydschicht sich wie ein Rotfilter verhält. Es gibt auch solche, bei denen der Effekt sich an der vorderen Grenze abspielt. Diese sind für weit kürzere Wellenlängen empfindlich und können die menschliche Sehempfindlichkeit erreichen.

Der Verfasser prüfte die Beziehung zwischen Lichtintensität und Emission einer solchen Zelle und fand sie für den Kurzschlußstrom gegeben. Ist der äußere Widerstand zu groß, so treten starke Abweichungen von der Linearität auf.

Die einfachste Anordnung für die Colorimetrie umfaßt die Halbleiterzelle, eine kleine Glühlampe (die mit einem entsprechenden Gehäuse und einem parallel geschalteten Linsensystem ausgestattet ist) und die Absorptionszelle. Der Strom wird mittels eines Mikroampèremeters gemessen.

Es ist besonders darauf zu achten, daß die Lampenspannung während der Messungen konstant bleibt, weil die Abhängigkeit der Stromstärke I von der Lampenspannung V in diesem Fall ausgedrückt wird durch die Gleichung $I = k \cdot V^{3,5}$, wobei k eine Konstante ist, also erhebliche Fehler entstehen können.

Zwischen der Konzentration c der Lösung, der Intensität des einfallenden (I_0) und der des ausfallenden Lichtes (I) besteht die Beziehung:

$$I = I_0 . e^{kc} \text{ oder } \log \frac{I_0}{I} = kc.$$

Letztere lineare Beziehung dient zur Feststellung der geeigneten Bedingungen. Sorgfältige Wahl der Konzentration und der Stärke der Absorptionszelle sowie ein Lichtfilter machen es möglich, diese Bedingungen herzustellen und damit die Messungen zu vereinfachen.

Die einfachste und rascheste Methode, die besten Bedingungen für eine gegebene Lösung zu finden, ist:

1. Die Feststellung des Spektralbereiches, in dem maximale Absorption auftritt, mit Hilfe eines kleinen Spektrometers.

2. Die Wahl eines Lichtfilters, das seine maximale Absorption in diesem Bereich hat.

3. Mit der bei konstanter Spannung arbeitenden Lichtquelle und eingesetztem Lichtfilter wird der photoelektrische Strom erzeugt, während das Absorptionsgefäß mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Dieser Intensitäts-Wert ist I_0. Bei erneuter Bestimmung, nach Einfüllen der Lösung in die Zellen, erhält man den Wert I. Für diese Lösung und fortschreitende Konzentrationen sind die Werte $\log \frac{I_0}{I}$ proportional c. Um die Konzentration festzustellen, bei der das gerade noch der Fall ist, trägt man die I-Werte in Abhängigkeit von c auf halb-

logarithmischem Papier auf. Es ergibt sich eine gerade Linie, die bei hohen Konzentrationen abweicht. Die innerhalb des geraden Teiles eingeschlossenen Konzentrationen sind der Bereich, in dem gemessen werden kann. Die innerhalb desselben liegenden Werte können in das $\log \frac{I_0}{I}$/c-Diagramm eingezeichnet werden. Daraus läßt sich die Konstante k graphisch ermitteln. W. Forst.

Gasanalyse. Zur quantitativen Gasanalyse mittels der Hochdispersions-Ultrarotspektroskopie benutzt W. H. Bennett[1]) folgende Vorrichtung: Ein leidlich großer Wellenlängenbereich einer Nernstlampe wird durch einen Vierprismenspektrographen aufgelöst. Die Strahlen werden vorher durch eine Gaszelle geschickt. Ein Gitter von 1400 Linien auf den Zoll dient zur Auflösung. Die Gaszelle besteht aus Messing mit Steinsalzfenstern. Der Druckanstieg in ihr nach dem Evakuieren darf nur 0,1 *mm* in 2 Tagen betragen. Eine Pumpe, ein gewöhnliches Manometer und ein McLeod-Manometer dienen zur Kontrolle und Messung des Gasdruckes in der Zelle. Der Austrittsspalt wählt einen engen Bereich von Wellenlängen aus, der auf die Lötstelle eines Pfund-Thermoelementes fällt. Der Thermostrom wird durch ein Thermorelais von W. I. H. Moll und H. C. Burger[2]) verstärkt. Der sich ergebende Strom wird mit einem hochempfindlichen Leeds- und Northrup-galvanometer gemessen.

Einen Vorschlag zur Gasprobenentnahme für die Orsatanalyse macht H. F. Mullikin[3]). Er strebt die Entnahme von einer Durchschnittsprobe des Gases (Feuergase von Dampfkesseln) an. Er läßt deshalb alle Zuleitungen von den verschiedenen Entnahmestellen in einem gemeinsamen Behälter unter Wasser münden, von wo aus das Gas mittels einer Sammelleitung abgesaugt wird. Aus der Sammelleitung wird die Analysenprobe entnommen.

Über die Mikroanalyse von Gasen berichtet J. A. Campbell[4]). Die Methode von A. Krogh[5]) ist auf solche Gase beschränkt, die in Berührung mit einer Flüssigkeit waren. Mit dieser wird der untere Teil des Mikroapparates gefüllt. Verwendet man zur Füllung des unteren Teiles des Apparates eine Mischung aus 80% Glycerin und 20% Wasser, so kann man auch solche Gase, z. B. aus tierischem Gewebe, untersuchen, die nicht in Berührung mit einer überschüssigen Flüssigkeit sind.

Über die Entfernung gelöster Gase aus Flüssigkeiten durch Vakuumsublimation berichtet J. H. Hibben[6]). Die vom Gas zu befreienden Flüssigkeiten werden verdampft und an anderer Stelle wieder ausgefroren, wobei durch eine Diffusionspumpe dauernd höchstes Vakuum aufrecht erhalten wird. Man hält die Temperatur des

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 377 (1929). — [2]) Philos. Magazine [6] **50**, 624 (1925); durch Chem. Zentrbl. **97**, I, 314 (1926). — [3]) Chem. Fabrik **5**, 477 (1932). — [4]) Nature **130**, 240 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3748 (1932). — [5]) Skand. Arch. f. Physiol. **20**, 279 (1908); vergl. diese Ztschrft. **57**, 121 (1918). — [6]) Bureau Standards Journ. Research Paper **3**, 97 (1929).

Kondensgefäßes dabei so tief, daß sich das Sublimat in fester Form abscheidet. Die Geschwindigkeit der Verdampfung muß durch entsprechende Temperaturbäder geregelt werden. Bei der Reinigung von Wasser z. B. wird man eine Kondenstemperatur von -78^0 C wählen. Der Dampfdruck des Wassers ist bei dieser Temperatur 0,001 *mm*. Die Verdampfung des Wassers erfolgt dann aber so rasch, daß das im Verdampfergefäß befindliche Wasser gefriert und das entstandene Eis unterkühlt wird. Es muß daher der Mantel auf einer Temperatur von $50-80^0$ gehalten werden. Sehr verdünntes Ammoniak wurde so behandelt. Nach drei Sublimationen war die Konzentration von 1,1 *mg* auf 0,0075 *mg* je *ccm* zurückgegangen.

Über eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Kohlendioxyd- und Sauerstoffspannung in kleinen Flüssigkeitsmengen berichtet A. Beck[1]). Der Verfasser gibt lediglich Verbesserungen seiner schon früher in den Grundzügen mitgeteilten Methode[2]), bei der eine kleine Luftblase in der Größe von 0,1 *ccm* in einer Spritze von 10 *ccm* Inhalt mit den Flüssigkeitsgasen in Ausgleich gebracht wird. Die Gasblase wird zwischen Quecksilber in einen Zwischenapparat gebracht und aus diesem auf die gleiche Weise in den eigentlichen Analysenapparat gebracht. Bezüglich genauer Einzelheiten muß auf die sehr ausführlichen Darstellungen im Original verwiesen werden.

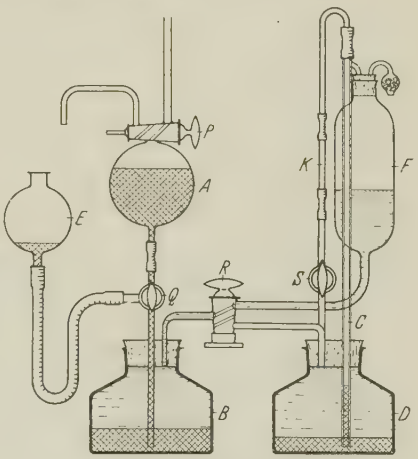


Abb. 21.

Zum Auffangen von Gasen über Quecksilber mit konstanter Geschwindigkeit haben S. Pexton und W. K. Hutchison[3]) den in Abb. 21 dargestellten Apparat angegeben.

Das Auffanggefäß A mit direkt angeschmolzenem Hahn P wird von E aus ganz mit Quecksilber gefüllt. Dann wird Q so eingestellt, daß E abgesperrt und das ganz mit Wasser gefüllte Gefäß B mit A verbunden ist. Dreht man P so, daß die Verbindung mit der Luft unterbrochen, dagegen die Verbindung mit dem aufzusammelnden Gas hergestellt ist, stellt man ferner durch R die Verbindung von B mit D her und öffnet S, so drückt das zu sammelnde Gas Quecksilber nach B und von dort Wasser durch B nach D. Dieses fließt durch die Capillare K, durch das Rohr C und das in dem Mantelrohr befindliche Quecksilber nach F. Die Dimensionen der Capillare K, des Rohres C und des dieses um-

[1]) Biochem. Ztschrft. **241**, 218 (1931). — [2]) Biochem. Ztschrft. **199**, 21 (1928). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **48**, 242 T (1929).

schließenden Mantelrohres und die Höhe der Quecksilbersäule in letzterem bewirken eine gleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit. Für einen neuen Versuch läßt man das Wasser aus F wieder nach B fließen.

Über platiniertes Silicagel als Oxydationskatalysator in der Gasanalyse berichten K. A. Kobe und E. J. Arveson[1]). Die gewöhnliche Methode der Oxydation mit Kupferoxyd macht insofern sorgfältigstes Arbeiten nötig, als Wasserstoff durch dasselbe erst bei 300° oxydiert wird, einer Temperatur, bei der leicht schon Kohlenwasserstoffe angegriffen werden können. Die Verfasser stellten fest, daß platiniertes Silicagel schon bei 100° (und dabei viel rascher als Kupferoxyd) Wasserstoff oxydiert. Der Katalysator wird genau so verwendet, wie das Kupferoxyd. Kohlenoxyd wirkt vergiftend auf den Katalysator. Erst bei 300° C wird es ebenfalls oxydiert. Bei dieser Temperatur werden die höheren Kohlenwasserstoffe schon etwas angegriffen, so daß Wasserstoff und Kohlenoxyd zusammen nur dann bestimmt werden können, wenn außerdem nur Methan zugegen ist. Der durch Kohlenoxyd vergiftete Katalysator kann durch Überleiten von Luft bei 300° reaktiviert werden.

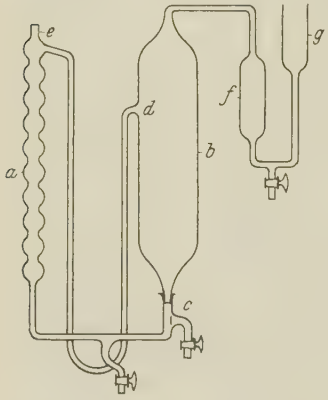


Abb. 22.

Über einige Verbesserungen am Gasanalysenapparat nach Carpenter berichtet Fr. Strieck[2]). Der Verfasser bringt eine mechanische Auf-Abwärtsbewegung des Quecksilbergefäßes dadurch zustande, daß er dasselbe in einen Behälter hängt, der durch einen rechtwinklig abgehenden Zapfen an einer senkrechten Stahlspindel befestigt ist. Die in Drucklagern laufende Spindel wird durch einen $^1/_{10}$-PS-Motor getrieben, der starr mit ihr verbunden ist. Ein Stromwender gestattet, Auf- und Abwärtsbewegung herzustellen und aus-, bezw. einzuschalten. Um zu verhindern, daß bei nicht rechtzeitigem Ausschalten des Stromes die Gefäße auf die am Ende angebrachten Gummipuffer zu stark aufprallen, sind am oberen und unteren Ende der Spindel automatische Unterbrecher angeordnet.

Der Sauerstoffabsorptionspipette gibt der Verfasser die in Abb. 22 wiedergegebene Form. Der Schenkel b ist in ein Reservoir von etwa 500 *ccm* umgewandelt, das am unteren Teil ein Glasventil c hat, das nur das Einlaufen von Flüssigkeit aus a gestattet. An der obersten kugeligen Erweiterung von a ist ein nach unten gebogenes Rohr angeschmolzen, das, unterhalb der Verbindung zwischen a und b geführt, nach oben umbiegt und 6 *cm* unter e bei d in b mündet. f und g sind die unveränderten Kompensationsgefäße. Wird Luft bei e in die Pipette hinein-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 110 (1933). — [2]) Biochem. Ztschrft. **202**, 1 (1928).

gedrückt, so sinkt der Spiegel der Pyrogallollösung. Das Ventil c öffnet sich und die Pyrogallollösung steigt in b hoch. Geht das Gas zurück, schließt sich c und die verbrauchte Pyrogallollösung bleibt in den unteren Abschnitten verteilt. Gleichzeitig fließt durch die beiden Steigschenkel in die Absorptionspipette a von oben frische Pyrogallollösung, die dabei mit der Luft in innigste Berührung kommt.

Über Fortschritte bei gasanalytischen Apparaturen berichtet G. D. Harper[1]). Statt der üblichen Pipetten werden tauchglockenförmige verwendet. Zwecks guter Berührung ist das Einleitungsrohr bis auf den Boden derselben geführt. Ein besonderes Ventil steuert den Gasweg. – Eine gute Methode in diesem Sinn ist die von Loew, der das Gas in einer Explosionspipette untersucht. Vor jedem Analysengang werden einige *ccm* des benötigten Reagenses eingeführt, so daß stets frische Lösung verwendet wird.

Über die Bestimmung organischen Schwefels in Gasen berichtet Ch. W. Wilson[2]). Der Verfasser hat es unternommen, die A. S. T. M.-Methode[3]) zur Bestimmung des Schwefels in Motorbetriebsstoffen[4]) in eine brauchbare und rasche Methode zur Bestimmung organischen Schwefels in Gasen umzuwandeln. Die apparative Anordnung zeigt keine Besonderheiten gegenüber sonst hierbei üblichen Vorrichtungen. Der Brenner ist mit einer besonderen Mischkammer ausgerüstet, in der das zur Verbrennung kommende Gas mit primärer Luft gemischt wird. Sekundärluft wird wie üblich durch Saugwirkung zugeführt. Das Schwefeldioxyd wird in Sodalösung (3,306 *g* im Liter) absorbiert (10 *ccm*, auf 20 *ccm* verdünnt, genügen meist), und das entstandene Sulfit von noch im Restgas vorhandenem Sauerstoff zu Natriumsulfat oxydiert. Es kann so das restliche Natriumbicarbonat durch Titration mit Salzsäure (2,275 Chlorwasserstoff im Liter) bestimmt werden. Durch das volumetrische Verfahren wird eine wesentliche Zeitersparnis erreicht. Die Durchführung erfordert nur 2½ Stunden, sonstige Methoden benötigen 2—5mal soviel Zeit. Die Brauchbarkeit wurde mit Gas von bekanntem Gehalt geprüft; dabei wurden 0,027 *g* S je 2,83 *cbm* gefunden, gegenüber 0,059 *g* S je 2,83 *cbm* nach der A. S. T. M.-Methode.

Über den Nachweis kleinster Mengen von Kohlenoxyd in Luft hat W. Ackermann[5]) Angaben gemacht. Er prüft die bekannten Verfahren des Nachweises mit Blut und Palladiumchlorür auf ihre untere Grenze. Bei Durchgang von 1 *l* Gas je Stunde zeigt Blutlösung (1:60) 0,13 Vol-% gerade noch an, während 0,005 n-Palladiumchlorürlösung noch 0,015 Vol-% erkennen läßt.

Über den Nachweis und die Registrierung von geringen Mengen Kohlenoxyd, insbesondere in gereinigtem Kontaktwasserstoff berichtet O. Pfundt[6]). Das Gas wird durch Natronlauge

[1]) Chem. Eng. Min. Rev. **24**, 255 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 267 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 20 (1933). — [3]) Americ. Soc. Testing Materials, Tentativ Standards S. 391 (1930). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 469 (1932). — [5]) Chem. Ztg. **57**, 154 (1933). [6]) Chem. Fabrik **6**, 69 (1933).

und Phosphorpentoxyd gereinigt, das Kohlenoxyd in ihm über Jodpentoxyd bei 100–110° (12 *cm* Schicht im Rohr von $^1/_2$ *cm* lichter Weite) verbrannt, abgeschiedenes Jod wird bei etwa 250° in einem mit Silberwolle gefüllten, 45 *cm* langen Absorptionsrohr entfernt. Das Gas wird mit Wasser gewaschen und in eine Leitfähigkeitszelle geleitet. In dieser befindet sich aufgeschlämmtes, gefälltes Bariumcarbonat. Je nach dem Kohlensäuregehalt wächst oder fällt der Bicarbonatgehalt und damit die Leitfähigkeit. Die Konstruktion des Leitfähigkeitsgefäßes ist derart, daß das ankommende Gas die Suspension an den Elektroden vorbei gewissermaßen in Umlauf setzt. Es wird durch ein Acetondampfbad auf 58° gehalten. Durch Übertragung der Leitfähigkeitswerte auf einen automatischen Schreiber kommt die automatische Registrierung zustande.

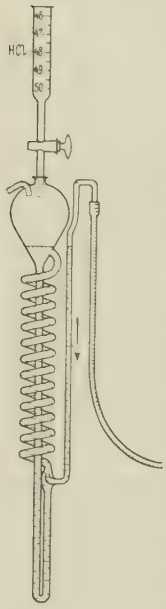


Abb. 23.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft leitet Y. Kauko[1]) diese durch eine verdünnte Bicarbonatlösung, wobei sich sehr schnell das Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase einstellt. Durch p_H-Bestimmungen kann der Kohlensäuregehalt der Luft auf $\pm$ 0,0003% ermittelt werden. 200 *ccm* Gas genügen zur Durchführung der Bestimmung. Es kann so auch der Kohlensäuredruck im System Base—Kohlensäure—Wasser bestimmt werden.

Über die Bestimmung von Kohlensäure in kontinuierlichen Gasströmen berichten W. Mc K. Martin und J. R. Green[2]). Die Verfasser entwickelten ihre Methode gelegentlich einer Untersuchung der Atemtätigkeit wachsender Pflanzen. Nach einer eingehenden Betrachtung der Möglichkeiten zur Bestimmung von Kohlensäure wird die titrimetrische Methode als die für die vorliegende Untersuchung brauchbarste ausersehen. Die Verfasser leiten die zu untersuchende Luft in kontinuierlichem Strom in das in Abb. 23 abgebildete, mit Baritwasser bekannten Gehaltes beschickte, stark wirkende Absorptionsgefäß und titrieren den Bariumhydroxydüberschuß nach Beendigung des Durchleitens direkt in dem Gefäß mit 0,0454 n-Salzsäure (1 *ccm* = 1 *mg* CO_2). Während der Titration wird ein Strom kohlensäurefreier Luft durch das Absorptionsgefäß geleitet, der einerseits die Flüssigkeit in Umlauf bringt und andererseits das Eindringen kohlensäurehaltiger Luft ausschließt.

Über die Beziehung zwischen dem Volumen der Atmungskammer und der Konzentration der Kohlensäure im Endgas und dem Gas, das sich als Ergebnis fortlaufender Probenahmen ergibt, berichtet M. Kleiber[3]). Der Zweck der Arbeit ist, eine Beziehung zwischen dem Volumen der bei Atmungsversuchen mit Pflanzen

[1]) Suomen Kemistilehti **5**, 54 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1816 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 114 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 98 (1932).

benutzten Atmungskammer, der Geschwindigkeit der Kohlensäureproduktion und der daraus sich ergebenden Zusammensetzung des Endgases aufzustellen, um voraussagen zu können, welchen Einfluß ein Fehler in der Gasanalyse auf die Ergebnisse hat, und so auf diesem Gebiet tätigen Forschern die Möglichkeit zu geben, die richtigen experimentellen Bedingungen für einen bestimmten Zweck zu wählen.

Es ist dabei zu unterscheiden zwischen der am Ende sich ergebenden Analysenprobe und der, die sich aus einer ganzen Reihe von Probenahmen ergibt: unterschieden als momentary sample (I) und composite sample (II). Nimmt man an, daß die Konzentration an Kohlendioxyd in der Kammer am Anfang und auch die in der einströmenden Luft gleich Null ist, so ergibt sich für I, die Konzentration C_c:

$$C_c = \frac{\gamma}{L}\left(1 - e^{-\frac{L}{V}t}\right).$$

II wird von größerer Bedeutung, je größer der Betrag der durchgesetzten Luft ist. In diesem Fall errechnet sich die Konzentration C_m zu:

$$C_m = \frac{\gamma}{L}\left[1 - \frac{V}{L \cdot t} \cdot \left(1 - e^{-\frac{L}{V}t}\right)\right].$$

In den beiden Gleichungen bedeutet:

C_c die Konzentration an CO_2 in der Kammer am Ende des Versuchs,
C_m die Konzentration der zusammengesetzten Probe,
L die Geschwindigkeit der Zirkulation,
V das Volumen der Kammer in Litern,
t die Dauer des Versuchs,
γ die Intensität der Kohlensäureproduktion in der Kammer.

Man sieht, daß der durch die Gasanalyse erzeugte Fehler sich erhöht, wenn die Kammer größer wird.

Über die Bestimmung der für die Assimilation notwendigen Kohlensäure in der Luft, die Methodik und Fehlerquellen der bisherigen Bestimmungen hat H. Briese[1]) in einer ausführlichen Abhandlung berichtet. Er kritisiert darin die von verschiedenen Forschern vorgeschlagenen Apparaturen hinsichtlich ihrer Genauigkeit und praktischen Verwendbarkeit und gibt dann eine Reihe von Verbesserungsvorschlägen sowie seine Erfahrungen mit den abgeänderten Apparaten bekannt. Hinsichtlich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Eine neue katalytische Bestimmung des Wasserstoffs mit Hilfe von Kontaktkerzen haben E. Biesalski und H. Giehmann[2]) ausgearbeitet. Eine kurze kritische Betrachtung der bisherigen Methoden geht voraus. Die Filterkerzen der Verfasser sind besonders poröse Stäbe aus keramischem Material, die, außen mit einer für Gas undurchlässigen Glasur überzogen, nur an den beiden Enden unglasiert

[1]) Landw. Vers.-St. **115**, 75 (1933). — [2]) Angew. Chem. **45**, 767 (1932).

sind. Durch diese Stäbe wird das zu untersuchende Gas durchgedrückt. Infolge der feinen Aufteilung der Reaktionspartner und der durch die besondere Porosität bedingten hohen Wirksamkeit des Katalysators vollzieht sich die Verbrennung des Wasserstoffs in denkbar kürzester Zeit. Als Kontakt dient Palladium, als Sauerstoffträger gesättigte Natriumchloratlösung; diese wird auch als Sperrflüssigkeit verwendet. 100 *ccm* Wasserstoff lassen sich rein oder verdünnt in 10—20 Minuten verbrennen.

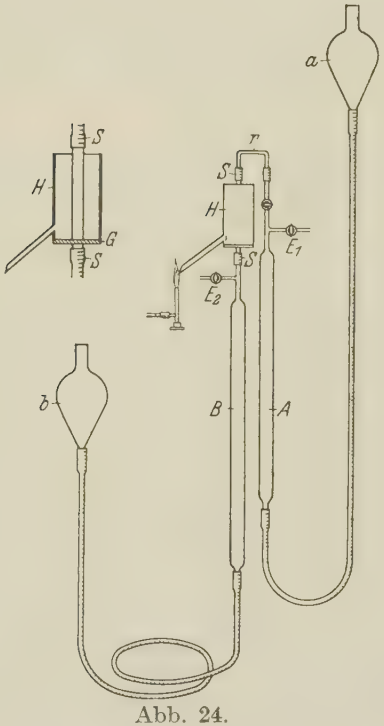


Abb. 24.

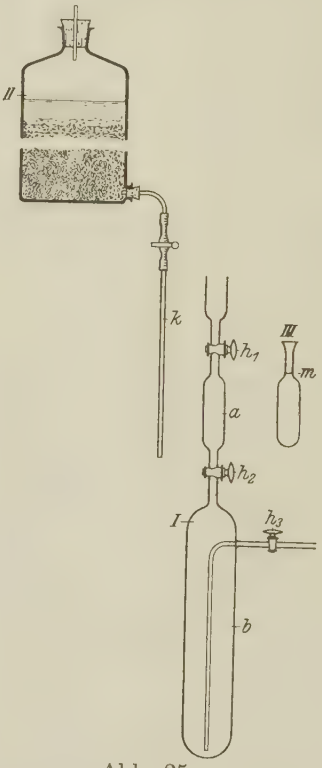


Abb. 25.

Die fertige Anordnung ist in Abb. 24 wiedergegeben. Zwischen zwei 100 *ccm*-Büretten ist die Kerze geschaltet, indem sie bei S durch Gummistopfen mit den capillaren Zuleitungen der Büretten verbunden ist. Das Heizbad H ist ein offenes, 13 *cm* langes, 4 *cm* weites Messingrohr mit seitlichem Erhitzungsansatz. Es ist mittels eines Gummiringes G an der Kerze befestigt.

Nach Einfüllen einer 25%igen Natriumchloratlösung erwärmt man das Bad auf 80—90° und drückt das Gas bis zur Volumenkonstanz hin und her über den Kontakt.

Zur Präparierung der Kontaktkerze (Länge 15 *cm*, Durchmesser 2 *cm*) werden 0,3 *g* Platinchlorwasserstoffsäure mit Natronlauge neutralisiert und auf 20 *ccm* verdünnt. 10 *ccm* davon werden vorsichtig am

Ende der Kerze eingesaugt; die Kerze wird dann bei 150° getrocknet und das Platinchlorid noch heiß im Wasserstoffstrom reduziert, bis zum Erkalten. Ebenso wird dann das andere Ende behandelt.

Über die Bestimmung eines geringen Sauerstoffgehaltes in Gasen berichten M. Mugdan und J. Sixt[1]). Als Reagens dient eine Lösung von 10 *g* Cuprochlorid, 30 *g* Ammonchlorid und 120 *ccm* Ammoniak (D 0,93), mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt. Der Analysenapparat ist in Abb. 25 (S. 342) wiedergegeben. Man durchspült I bei geöffneten Hähnen h_2 und h_1 durch h_3 mit dem zu untersuchenden feuchten Gas, schließt h_3 und h_2, führt die Röhre k der Vorratsflasche II in a (25 *ccm*) ein und füllt a mit der klaren Lösung. Jetzt wird h_1 ebenfalls geschlossen und h_2 geöffnet. Man schüttelt, bis die Lösung nicht mehr nachdunkelt, kehrt den Apparat um, so daß die Lösung von b nach a zurückfließt, schließt h_2 und bestimmt den Gehalt colorimetrisch. Zu diesem Zweck füllt man das Gefäß III zu $^3/_4$ mit verdünnter Ammoniaklösung und läßt aus einer Bürette tropfenweise Cuprisulfatlösung dazufließen, bis der Farbton nach Auffüllung bis zur Marke m derselbe ist wie in a. Ist die Färbung der Lösung in a sehr dunkel, so läßt man sie nach b zurückfließen, füllt a mit destilliertem Wasser und mischt dieses mit der Lösung in b so lange, bis sich ein brauchbarer Farbton ergibt. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,005%, die absolute Genauigkeit beträgt ungefähr 5%.

Über den Einfluß von Borsäure und von Pufferlösungen bei der jodometrischen Bestimmung von Ozon berichtet R. Ruyssen[2]). Bei Gegenwart von Borsäure [$B(OH)_3$] reagiert Ozon auf Jodkalium mit einer Oxydationszahl > 1. Die Abweichungen schwanken und können 10% erreichen. Die untersuchten Pufferlösungen mit p_H-Werten zwischen 5 und 7 ergaben auch zu hohe Werte. Für Ozon-Konzentrationen bis zu 5% konnte keine Abweichung zwischen einer gepufferten ($p_H = 7$) und einer gewöhnlichen Jodkaliumlösung gefunden werden.

Über die quantitative Bestimmung geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd und Ozon berichtet N. Allen[3]). Es handelt sich um eine kritische Bearbeitung der bekannten Methoden. Die Methode von G. Denigès[4]) (Ammoniummolybdat) ergibt noch bei einem Teil Wasserstoffsuperoxyd in 200000 Teilen eine Färbung. Die Reaktion mit einer Lösung von Titansulfat zeigt dagegen noch einen Teil in einer Million Teilen an. Die Methode der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mittels der Oxydation von Ferro- in Ferri-Ion und der Überführung desselben mit Rhodan in das rote Ferrirhodanid, wie sie z. B. F. W. Horst[5]) angibt, eignet sich danach nur zum empfindlichen qualitativen Nachweis. — Die Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodid-Ion ist viel zum Nachweis benutzt worden. Es ist in diesem Fall

[1]) Angew. Chem. **46**, 90 (1933). — [2]) Natuurwetensch. Tijdschr. **14**, 245 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 90 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 55 (1930). — [4]) Bull. soc. chim. de Paris [3] **7**, 4 (1892). — [5]) Chem. Ztg. **45**, 572 (1921).

gut, die Lösung vorher anzusäuern, damit alles Jod frei wird. Da die Reaktion normalerweise langsam verläuft, wurden die verschiedensten Katalysatoren verwendet. Bessere quantitative Ergebnisse wurden ohne dieselben erhalten. Es kann noch ein Teil in 10 Millionen Teilen nachgewiesen werden. Da Jodid-Ion leicht zu freiem Jod oxydiert wird, müssen alle anderen oxydierenden Substanzen abwesend sein. — Die Methode von F. L. Usher und B. S. Rao[1]) beruht auf der Oxydation von Nitrit- zu Nitrat-Ion durch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung. Sie zeigt noch einen Teil in 10 Millionen Teilen an. — Als beste Methode zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd ergibt sich die Entfärbung einer sehr verdünnten, sauren Kaliumpermanganatlösung. Als Katalysator dient Magnesiumsulfat. Selbst mit dieser einfachen Methode läßt sich noch ein Teil in 10 Millionen Teilen nachweisen.

Der Zweck der Arbeit, die über Ozonbestimmung ausgeführt wurde, war, eine geeignete Methode zu finden, die geringen Mengen Ozon zu bestimmen, die beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine mit ultravioletten Licht bestrahlte Zone entstehen. Bei der Nachprüfung der Oxydationskraft wurde festgestellt, daß sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung ein Molekül Ozon ein Molekül Jod freimacht, sein Oxydationsäquivalent also 24 ist. In saurer Lösung entsprechen sich ein Molekül Ozon und 1,25 Moleküle Jod. Die Bestimmung des Ozons mit alkalischer Kaliumjodidlösung und nachfolgender colorimetrischer Ermittlung des freigewordenen Jods erwies sich als die beste. 0,000001 *g* konnte auf diese Weise nachgewiesen werden. — Die Methode von L. Benoist[2]) mit Fluorescein als Reagens wurde nachgeprüft und als nicht richtig befunden. Nach Benoist entsprechen zwei Moleküle Ozon einem Molekül Fluorescein, nach den neuen Arbeiten elf Moleküle Ozon einem Molekül Fluorescein. Für qualitative Zwecke ist sowohl Fluorescein als auch Krystallviolett zu empfehlen, da diese Körper noch von Ozonbeträgen entfärbt werden, die mit Jodstärkelösung schon keine Blaufärbung mehr geben. — Die Exaktheit der Methode von M. S. Egorow[3]) wird angezweifelt, weil außer der Oxydation der Leukobase zu Fluorescein gleichzeitig eine Entfärbung des letzteren eintritt.

Über die Bestimmung des Stickoxydgehaltes der Koksofengase berichten H. Tramm und W. Grimme[4]). Die Methode von P. Schuftan[5]) liefert zu niedrige Werte infolge der irrtümlichen Annahme, daß der Titer der Vergleichslösung nach 24 Stunden auf die Hälfte zurückgehe. Ferner ist die mangelhafte Absorption von Stickstoffdioxyd aus strömenden Gasen eine weitere Fehlerquelle. In Anlehnung an die Methode von H. Tropsch und R. Kassler[6]) wird deshalb das Stickoxyd in einem abgeschlossenen Raum mit Sauerstoff oxydiert und das entstandene Stickstoffdioxyd mit Natronlauge absorbiert. Das gebildete Nitrit wird erst nach 3tägigem Stehen (häufiges

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **57**, 556 (1918). — [2]) Compt. rend. **168**, 612 (1919). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 138 (1930). — [4]) Brennstoffchemie **14**, 25 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1883 (1933). — [5]) Brennstoffchemie **13**, 104 (1932). — [6]) Brennstoffchemie **12**, 345 (1931).

Umschütteln) mit dem Reagens von Lange-Ilosvay[1]) colorimetrisch bestimmt.

Der Gasrestnachweis bei Äthylenoxyddurchgasungen wird von W. Deckert[2]) neuerdings nicht mehr mit 22%iger Kochsalzlösung[3]), sondern mit 40%iger Kaliumrhodanidlösung als Reagens durchgeführt. Die Umsetzung geht damit schon bei Zimmertemperatur vor sich, ein nachträgliches Erwärmen ist deshalb unnötig. 0,025 *mg* Äthylenoxyd ergeben innerhalb 2 Minuten mit Phenolphthalein als Indikator noch eine positive Reaktion. Bei einer Konzentration von 0,5 *g* je *cbm* Luft genügen 80 *ccm* Luft zur Analyse. Man gibt 1—2 *ccm* der Rhodanidlösung in ein Reagensglas, fügt 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, saugt mit einer Pumpe von 50 *ccm* Hubvolumen 50 *ccm* der zu untersuchenden Luft an und drückt sie durch die Lösung, wobei man die letztere mit der Hand erwärmt. Tritt nach 2 Minuten keine Färbung auf, so ist die Luft praktisch äthylenoxydfrei.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Luftgehaltes in hochprozentigem Acetylen beschreibt M. Konschak[4]). In einer 250 *ccm*-Flasche werden 150 *ccm* eines Gemisches von Aceton mit 20 Vol-% Wasser geschüttelt und mit der Wasserstrahlpumpe entlüftet. Bei 13—14° taucht man in diese Lösung ein mit dem zu untersuchenden Acetylen gefülltes Rohr. Das Aceton steigt unter Absorption des Acetylens in dem Rohr auf. Nach 5 Minuten kann die Verunreinigung direkt abgelesen werden. C. Aßmann[5]) hat nach dieser Methode genaue Ergebnisse erhalten, doch hält er sie für umständlich und glaubt ohne sie auskommen zu können[6]).

Für die Bestimmung sehr kleiner Pyridinmengen in Luft hat sich nach L. E. Karlsson[7]) die Colorimetrierung des Reaktionsproduktes mit Bromcyan und Anilin in Amylalkohollösung als die geeignetste Methode erwiesen.

Über die Bestimmung des Cyanwasserstoffs in Luft und Luft-Kohlensäuregemischen berichtet H. L. Cupples[8]). Es handelt sich um eine Vorrichtung, die erlaubt, bei Vergasungen mit Cyanwasserstoff den Gehalt an demselben fortlaufend zu bestimmen. Sie besteht im wesentlichen aus zwei Absorptionsflaschen, durch die das Gas abwechselnd durchgesaugt werden kann, so daß immer eine in Betrieb ist, während die andere ausgewechselt wird. Ein vorgelegter Strömungsmesser und die beobachtete Zeit ergeben die durchgelassene Menge. Gute Ergebnisse erhält man, wenn man die Blausäure in 100 *ccm* einer 2%igen Sodalösung absorbiert, zu der man 10 *ccm* einer 10%igen Jodkaliumlösung und 5 *ccm* 2%ige Stärkelösung gegeben hat. Man titriert sie mit einer eingestellten Jodlösung.

---

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **3**, 666 (1889); vergl. diese Ztschrft. **33**, 223 (1894). — [2]) Angew. Chem. **45**, 758 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 38 (1933). — [4]) Acetylen Wiss. Ind. **35**, 118 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 819 (1933). — [5]) Acetylen Wiss. Ind. **35**, 184 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1484 (1933). — [6]) Acetylen Wiss. Ind. **35**, 186 (1932). — [7]) Journ. f. angew. Chem. (russ.) **1** [4], 125 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**. II, 1325 (1931). — [8]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 50 (1933).

Ist Kohlensäure zugegen, so muß der Strömungsmesser entsprechend geeicht sein. Sonst sind die Verhältnisse dieselben.

Über die Bestimmung der Blausäure in Kokerei- und ähnlichen Gasen berichten W. Klempt und W. Riese[1]). Die Methode von H. Drehschmidt[2]) und W. Feld[3]) liefert infolge Überganges eines Teiles des Cyanwasserstoffs in Rhodankalium nur bei sauerstoffarmen und schwefelwasserstofffreien Gasen gute Werte. Bei der Polysulfidmethode von W. Gluud und W. Klempt ersetzt man die zur Zerstörung von Thiosulfat empfohlene Weinsäure zweckmäßig durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure. Die Methode liefert infolge Absorption von Dicyan und organischem Schwefel etwas höhere Werte.

Die Abscheidung und Bestimmung von Cyclohexan in Midcontinent-Petroleum erreichen J. H. Bruun und M. M. Hicks-Bruun[4]) auf die schon des öfteren beschriebene Weise[5]). Der Prozentgehalt desselben wurde zu 0,33% bestimmt.

Eine Methode zur Analyse von Naturgas beschreibt E. C. Mathis[6]). Durch Voruntersuchung wird die Abwesenheit von Kohlenoxyd, Wasserstoff und ungesättigten Kohlenwasserstoffen ermittelt. Dann werden Kohlendioxyd und Sauerstoff durch Absorption entfernt; der Gasrest wird unter Zusatz von Sauerstoff (gegebenenfalls Wasserstoff!) verbrannt. Aus der entstandenen Kohlensäuremenge läßt sich ein Mittelwert für den Index n der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} ermitteln, aus dem sich direkt der Heizwert und die Dichte ohne Kenntnis der einzelnen Kohlenwasserstoffe errechnen lassen.

W. Forst.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

P. Haas.

Mikroanalyse. *I. Anorganische Substanzen.* 1. Qualitative Analyse. Zunächst seien einige Arbeiten allgemeineren Inhalts besprochen. — F. Feigl[7]) erweitert[8]) den Anwendungsbereich der Reaktion von E. Abel[9]) ($4\,H_2O_2 + S_2O_3'' \longrightarrow 2\,SO_4'' + 2\,H^{\cdot} + 3\,H_2O$) (in Gegenwart von Molybdatspuren) auf W-, Ti-, V-, Zr- und Th-Salze, allgemein auf Metalle, die Persäuren geben. Als Indikator des Reaktionsverlaufes dient $BaSO_4$. Ausführung: Je 2 *ccm* der Lösungen von a) 1 *g* $Na_2S_2O_3 . 5\,H_2O$ in 100 *ccm* Wasser, b) 25 *g* $BaCl_2$ in 100 *ccm* Wasser, c) 0,1 n-Essigsäure, d) 0,7%igem Wasserstoffperoxyd werden vereinigt; das Gemisch wird halbiert. Zur ersten Hälfte fügt man 4 *ccm* der womöglich neutralen Probelösung, zur

---

[1]) Brennstoffchemie **14**, 21 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1883 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **32**, 341 (1892). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 739 (1907). — [4]) Bureau Standards Journ. Research Paper **7**, Nr. 360, 607 (1931). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 465 (1933); **95**, 101 (1933). — [6]) Americ. Gas Journ. **137**, 14 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3334 (1932). — [7]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 739 (1931); Mikrochemie **10**, 296 (1931/32). — [8]) Mit F. Deutsch, E. Fränkel und F. Heysnar. — [9]) Monatsh. f. Chem. **34**, 821 (1913).

zweiten 4 *ccm* Wasser und läßt unter zeitweiligem Umschütteln stehen. Die Leerprobe trübt sich erst nach 15—20 Minuten durch S-Ausscheidung, in der Mo-, W-, Ti-haltigen Probe scheidet sich schon nach 5—8 Minuten $BaSO_4$ aus. Erfassungsgrenze in 4 *ccm* Lösung: 0,5—2 γ; Grenzkonzentration: 1:2000000 bis 1:8000000[1]). — Ein Chromnachweis[2]), der die katalytische Oxydation von Chromisalzen durch $K_2S_2O_8$ in saurer Lösung durch lösliche Ag-Salze nach F. Ibbotson und R. Howden[3]) mit der Diphenylcarbazidreaktion von P. Cazeneuve[4]) verbindet, wird, wie folgt, ausgeführt: Die Probelösung, die keine oder nur wenige Halogenide enthalten darf, wird mit gesättigter $K_2S_2O_8$-Lösung und 1—3 Tropfen 2%iger $AgNO_3$-Lösung versetzt und 2—3 Minuten stehen gelassen. Nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Diphenylcarbazidlösung entsteht ein rosa bis violettrosa, beim Stehen mißfarbiger Ton. Erfassungsgrenze: 0,15 γ Cr (1 *ccm*), Grenzkonzentration: 1:6700000. Auf der Tüpfelplatte: Erfassungsgrenze: 0,08 γ Cr; Grenzkonzentration: 1:625000. — Außerdem sind noch einige katalytische Modellreaktionen angegeben.

C. van Zijp[5]) findet Loretin (2-Jod-1-Oxychinolin-4-sulfosäure) wegen seiner Beständigkeit, der starken Anisotropie seiner Reaktionsprodukte und gruppenspezifischer Eigenschaften[6]) zum mikroqualitativen Reagens geeignet. Es wird aus „Yatren puriss. 105" durch Extraktion mit Alkohol erhalten. — Von den 51 untersuchten Stoffen seien folgende hervorgehoben: $MgCO_3$: Aus anfänglich schwach anisotropen bilden sich freiwillig nach 1—2 Minuten rautenförmige, stark anisotrope Krystalle mit einem spitzen Winkel von 74°. (n_a) halbiert in der Regel den stumpfen Winkel. Die Rauten sind kleiner als bei ZnO und entstehen langsamer. — Magnesit gibt, fein gerieben, erst nach Glühen in einer Pt-Schale dieselben Krystalle. — $CaCO_3$: Zuerst sehr lange, fein zugespitzte, fast farblose, gerade auslöschende Nadeln [(n_a) meist in der Längsrichtung], meist radial angeordnet, oft gebogen. Danach entstehen rasch kurze, tieforange Nadeln, zu Sternen vereinigt. Dichroismus gelb-tieforange. — $SrCO_3$: Lange, fast farblose sowie kurze, orange Nadeln. — $BaCO_3$: Orange Nadeln (Dichr. grüngelb-orange). — ZnO: Sehr empfindlich: Rauten (oft undeutlich), die oft zu stern- und flügelförmigen Krystallen auswachsen. Spitzer Winkel 72—74°. Diagonale Auslöschung. (n_a) teilt den spitzen Winkel diagonal. Auch sechseckige, gerade auslöschende Krystalle. — $CdCl_2$: Deutlicher nach Räuchern des Präparates mit NH_3. Die Loretinstückchen werden durch gerade auslöschende, fast farblose, radial angeordnete Nadeln überwachsen. Sehr empfindlich. — $HgCl_2$: Nach NH_3-Räucherung fast farblose Nadeln und Prismen, schief auslöschend, sehr empfindlich. — Das Reagens läßt Verfälschungen von Zink- und Bleiweiß mit Kreide bis zu einer unteren Grenze von 5% erkennen. — In Magnesiumcarbonat

[1]) Peressigsäure und Perphosphorsäure reagieren mit $Na_2S_2O_3$ ebenso. — [2]) Mit L. Weidenfeld. — [3]) Chem. News **90**, 320 (1904); vergl. diese Ztschrft. **48**, 303 (1909). — [4]) Compt. rend. **131**, 346 (1900); vergl. diese Ztschrft. **45**, 96 (1906). — [5]) Pharm. Weekbl. **69**, 1191 (1932). — [6]) Z. B. Ca, Sr, Ba zum Unterschied von Mg.

sind 5% $CaCO_3$ direkt erkennbar. — Ca und Mg sind in gepulvertem und geglühtem Magnesit nebeneinander sichtbar. — Nachweis von Zink in Pflanzenmaterial: Nach Zusatz von H_2SO_4 und Verbrennung wird die Asche mit 25%iger Salzsäure befeuchtet. Dann wird zur Trockne verdampft, der Rest mit Wasser gemischt, mit 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und über NH_3 gehalten. Der Tropfen wird vorsichtig abgedampft, der Rückstand mit 10%igem Ammoniak behandelt; dann wird filtriert. Das Filtrat wird eingedunstet und mit 25%iger Salzsäure befeuchtet. Man dunstet ein, nimmt vorsichtig in Wasser auf, setzt Loretin zu. Etwa vorhandenes Magnesiumchlorid reagiert zum Unterschied von Zinkchlorid nicht.

Über Mikroreaktionen mit Urotropin, Ammoniak und Hydrazin berichten Priyadaranjan Rây und Pulin Bihari Sarkar[1]). Mit Rücksicht auf den Raum seien hier nur die folgenden näher beschrieben: Magnesiumnachweis a) mit $K_3Fe(CN)_6$ und Urotropin: In einen Tropfen Urotropinlösung (etwa 15%ig) auf Objektträger wird mit Platinöse ein Tröpfchen Magnesiumsalzlösung (1:100) gebracht; zur Mischung wird, ebenfalls mit Platinöse, ein Tröpfchen $K_3Fe(CN)_6$-Lösung zugesetzt. Die sofort auftretende gelbe Fällung zeigt unter dem Mikroskop gelbe, in verschiedenen Ebenen gehäufte Platten. Unter gekreuzten Nicols schiefe Auslöschung. Erfassungsgrenze: 0,0005 γ Mg. Bei äußerster Verdünnung Blindversuche. Große Ca-Salzmengen stören (Bildung dicker, prismatischer Nadeln), nicht aber Ba, Sr, Li (oktaedrische Krystalle). — b) Mit $K_4Fe(CN)_6$ + Urotropin: 1 Tropfen Urotropinlösung (1:6) wird auf dem Objektträger mit einer Pt-Öse Mg-Salzlösung (1:100) versetzt. Ein winziges Stückchen feingepulverten Kaliumferrocyanids wird mit Pt-Draht an den Tropfenrand gebracht. Die sofort entstehende cremefarbige Fällung zeigt unter dem Mikroskop zahlreiche Oktaeder, die bald Kreise und Ellipsen bilden. Erfassungsgrenze: 0,002 γ Mg. Große Ca-Mengen stören durch Bildung der entsprechenden Ca-Verbindung. Ba, Sr stören nicht, ebenso nicht zu große Mengen Li. $Mg_2Fe(CN)_6$[2]) stört nicht. — c) Mit K-Thiosulfato-kobalti-pentacyanid[3])

$$K_4\left[Co\begin{matrix}S_2O_3\\(CN)_5\end{matrix}\right]$$

und Urotropin: Ausführung wie b). Sofort entstehende, gelbe Fällung aus zahlreichen Nadelbüscheln. Isotrop. Erfassungsgrenze: 0,008 γ Mg. Neben Ba, Sr, Li (Ca). Diese drei Reaktionen, insbesondere a), können als Differentialnachweise verwendet werden. — d) Mit Na-Nitroprussid und Urotropin. — Ca: Mit K_3FeCy_6 und Urotropin; mit K_4FeCy_6 und Urotropin. — Mo: Mit Urotropin in 0,5—1 n-schwefelsaurer Lösung. — Ag: Wie für Mg. Mn: Mit Na-Dithionat und Urotropin. — Ni: Ebenso. — Co: Ebenso. — Die meisten Krystallfällungen sind mikrophotographisch abgebildet.

[1]) Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 243 (1930). — [2]) F. Feigl und F. Pavelka, Mikrochemie **2**, 86 (1924). — [3]) P. Rây, Journ. Ind. Chem. Soc. **5**, 325 (1927).

L. Rosenthaler[1]) beschreibt Krystallfällungen des Mercuronitrats mit folgenden Substanzen: Chlorid, Bromat*, Jodsäure, Sulfit, Thiosulfat, Sulfat*, Selenit, Nitrit, Hypophosphit, Phosphat, Arsenat, Formiat*, Propionat*, Salicyl- und Acetylsalicylsäure, Mandelsäure*, Trichloressigsäure*, Pikrinsäure*, Rhodanid, Atophan, Saccharin, Anilin, Pyridin*, Chinolin, Hexamethylentetramin*, Kaffein*, Theobromin, Theophyllin (Grenzfall: Nur Sphärokrystalle). — Fluorid, Bromid, Arsenit, Antipyrin geben amorphe Fällungen, Pyramidon färbt die Flüssigkeit violett. Die Vielgestaltigkeit bei vielen der untersuchten Substanzen scheint nicht in einer Verunreinigung mit Mercurinitrat begründet zu sein.

Nach J. Winckelmann[2]) kann man von Tüpfelreaktionen Dauerpräparate herstellen, wozu sich Glyceringelatine, fallweise mit 0,5%igem Agar-agar-Zusatz, am besten eignet. Nach der ersten Methode werden auf dem Objektträger 6—10 Tropfen 10%iger Glyceringelatine mit 1—2 Tropfen Reagens vermischt, gegebenenfalls mit schwachen Säure- oder Alkalizusätzen. Auf die erstarrte Gelatine werden Mikrotröpfchen der gewünschten Substanz gesetzt. Man kann so Vergleichsreihen anlegen. Nach der zweiten Methode wird die trockne, feingepulverte Substanz mit einem Pinsel aufgestäubt; sie löst sich sofort unter Farbenfleckbildung. Letztere Methode gibt schärfere Bilder. Auch die Form der Flecke kann charakteristische Hinweise geben. — Man kann auch Probelösung und Reagenslösung nebeneinander auf reine Gelatine auftupfen und gegeneinander diffundieren lassen; sind zwei Reagenzien nötig, so kann man das eine in der Gallerte lösen, das andere auftupfen; die Substanz kann auf dem Objektträger eingedampft und mit der Reagensgallerte überschichtet werden. Die Überführung in ein Dauerpräparat geschieht in üblicher Weise.

Kupfer läßt sich nach G. Denigès[3]) durch die katalytische Wirkung, die es auf die Oxydation des Mangans durch NaOBr ausübt, nachweisen. 10 *ccm* der Probeflüssigkeit, 4 Tropfen einer Lösung von $MnSO_4 . 7\,H_2O$ (4 *g/l*), 5 Tropfen etwa 0,1 n-NaOBr-Lösung und 20 *ccm* destilliertes Wasser werden gemischt, aufgekocht, nach genau 2 Minuten Sieden abgekühlt, vom Mangandioxydhydrat abgeschleudert: Rosafärbung durch MnO_4' bis zu einer unteren Grenze von 0,5 *mg* Cu/*l*. Sollte Gelbrotfärbung auftreten, so wird sie bei NaOBr-Überschuß mittels 1—2 Tropfen pyridinfreien Ammoniaks (1%ig) beseitigt. — Zum Nachweis von 0,01—0,02 *mg* Cu in natürlichen Wässern werden 50 (von Meerwasser 30) *ccm* und 4 Tropfen der oben erwähnten $MnSO_4$-Lösung aufgekocht. Bei Beginn des Kochens werden, ohne es zu unterbrechen, 5 (bei Meerwasser 10) Tropfen NaOBr-Lösung zugesetzt. Man kocht auf 10 *ccm* ein, läßt erkalten und zentrifugiert. Reaktion wie

[1]) Mikrochemie **12**, 98 (1933). — „*" bedeutet: Fällung* im Orig. abgebildet. — [2]) Mikrochemie **12**, 119 (1933); vergl. Mikrochemie **10**, 437 (1931); vergl. auch diese Ztschrft. **94**, 119 (1933). — [3]) Bull. Trav. Soc. chim. Bordeaux **70**, 179 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1326 (1933); Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 1096 (1932).

oben. Grenzkonzentration: $1:10^6$. Mit in Glas redestilliertem Wasser wird ein Blindversuch angestellt. Die Reaktion läßt sich auch zu einer colorimetrischen Cu-Bestimmung verwerten. — Ni und Co üben dieselbe Katalysenwirkung erst in 12-, bezw. 45facher Menge aus.

Cadmium läßt sich nach L. Rosenthaler[1]) mit Jodisan (Hexamethyldiamino-isopropyl-dijodid) von Zink unterscheiden. 1 Tropfen $CdSO_4$- oder $CdBr_2$-Lösung (1:1000) gibt mit Jodisan (fertige Lösung in Ampullen) fast sofort eine Fällung von geraden oder gebogenen Stäbchen, oft in Scheren, Sternen, Büscheln und Skeletten verschiedener Art. (In verdünnteren Lösungen vereinzelt.) Grenzkonzentration: 1:50000; Erfassungsgrenze: 1 γ $Cd^{\cdot\cdot}$. $ZnSO_4$ gibt nicht einmal in 10%iger Lösung eine Krystallfällung. Erst beim Eintrocknen entstehen vom Rande her Krystalle; festes Zinksulfat gibt mit Jodisan dieselben Krystalle. — Die Reaktionen des Jodisans mit anderen Schwermetallen sind unbrauchbar.

Das erhöhte Oxydationsvermögen der komplexen Molybdänsäuren[2]) wird von A. S. Komarowsky und S. M. Korenmann[3]) zum Nachweis des dreiwertigen Cers benutzt. In Gegenwart von Alkali tritt Blaufärbung ein. Zr, Th und andere seltene Erdmetalle reagieren nicht mit Phosphor-Molybdänsäure, wohl aber andere Schwermetalle. Ausführung im Probierglas oder auf der Tüpfelplatte. Im letzteren Fall wird zu einem Tropfen der Probelösung 1 Tropfen gesättigte Phosphor-Molybdänsäure-Lösung, nachher 1 Tropfen 40%ige Natronlauge zugesetzt. Je nach der Cermenge tritt eine mehr oder weniger dunkelblaue Färbung der Lösung unter Abscheidung eines ebenso gefärbten Niederschlages auf. Erfassungsgrenze: 0,52 γ Ce; Grenzkonzentration: 1:61000. — Da durch organische Staubteilchen der Luft die Phosphor-Molybdänsäure-Lösung auf Alkalizusatz einen bläulichen Ton annimmt, ist ein Blindversuch nötig. Obwohl F. Feigls[4]) Benzidinreaktion auf Ce empfindlicher ist, wird die Empfindlichkeit der neuen Reaktion durch Zr, Th und seltene Erdmetalle weniger herabgesetzt. Siehe die Tabelle der Grenzverhältnisse (Orig.), die für die Phosphor-Molybdänsäurereaktion als ungünstigstes Grenzverhältnis das von Ce:Nd = 1:90 zeigt, während das günstigste für die Benzidinreaktion... Ce: Th = 1:17 ist. — Erfassungsgrenze für Ce im Gemisch all dieser Elemente: 10,9 γ Ce. — Metalle anderer Gruppen, die in alkalischer Lösung mit Phosphor-Molybdänsäure reagieren: $Fe^{\cdot\cdot}$ in saurer Lösung grünlichblau, Grenzkonzentration: 1:25000; in alkalischer Lösung tiefblau, Grenzkonzentration: 1:200000; $Co^{\cdot\cdot}$ in saurer Lösung keine Reaktion; alk. tiefblau, Grenzkonzentration: 1:66000. $Mn^{\cdot\cdot}$ in alkalischer Lösung tiefblau, Grenzkonzentration: 1:377000. — In saurer Lösung keine Reaktion.

Rhenium. Die Alkali-Hexajodorhenate[5]) sind nach E. Kronmann

---

[1]) Mikrochemie **13**, 83 (1933). — [2]) Vergl. F. Feigl, diese Ztschrft. **61**, 454 (1922) und S. L. Malowan, diese Ztschrft. **84**, 216 (1931). — [3]) Mikrochemie **12**, 211 (1933). — [4]) Österr. Chem. Ztg. **22**, 124 (1919). — [5]) Zahlreiche Literatur im Orig.

und N. Berkmann[1]) zum Re-Nachweis geeignet: 1 Tropfen $KReO_4$-Lösung wird mit etwa 3—5 *cmm* konz. Jodwasserstoffsäure (D 1,5) und einem Körnchen KJ, RbJ oder CsCl versetzt. Der Objektträger wird (gegebenenfalls mehrmals) bis zur merklichen Dampfentwicklung erhitzt: Tiefbraune, im durchfallenden Licht schwarze Krystallfällungen (Vielecke, 3—15 μ). Je nach dem Re-Gehalt einzelne Krystalle oder sehr charakteristische Wachstumsformen. Kalium: Meist Einzelkrystalle, die bei hohen Konzentrationen stark wachsen und sich meist am Tropfenrand bilden. Erfassungsgrenze: 0,03 γ K/1 *cmm*. — Rubidium: Meist Kreuze, daneben auch Drillinge aus drei regelmäßigen Sechsecken. Beim Erhitzen oder in konz. Re-Lösungen Dendriten und große Einzelkrystalle. Erfassungsgrenze: 0,009 γ Rb/3 *cmm*. — Caesium: Nur selten Einzelkrystalle (am Tropfenrand). 3—6strahlige Sterne, seltener 4strahlige. Beim Erhitzen Dendriten und große Einzelkrystalle. Erfassungsgrenze: 0,003 γ Cs/3 *cmm*. (Die großen braunen Krystalle und Speere am Rand bei Rb und Cs stammen nicht von Re!). — Ag-, Tl (1)- und Hg (2)-Salze eignen sich nicht zum Re-Nachweis. — H_2O_2 in saurer und alkalischer Lösung, konz. H_2SO_4, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ wirken nicht merklich ein. In Gegenwart von HNO_3, H_2SO_4, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ bleibt die Fällung nicht aus. Täuschungen sind nur durch gleichzeitige Anwesenheit von Pt oder Os möglich. In Gegenwart von Molybdaten und Wolframaten dunkelbraune, verschieden geformte Krystalle und Verzögerung der Jodorhenatbildung. — Die entsprechenden Cl- und Br-Verbindungen sind wenig geeignet.

Beryllium: H. S. Booth und S. G. Frary[2]) fanden den Nachweis als $K_2C_2O_4 . BeC_2O_4$ von E. M. Chamot und Mason[3]) als den besten. (Das feste Kaliumoxalat in doppelter Menge als nach der ursprünglichen Vorschrift.) Entgegen Chamot und Mason (a. a. O.) stören Essigsäure und Ammonsalze nicht. Erfassungsgrenze: 0,7 γ Be. — Der Chloroplatinatnachweis (Chamot, a. a. O.) ist anwendbar, wenn nicht zu viele Fremdstoffe vorliegen. Manchmal läßt sich Be von Al vor Ausführung der Probe trennen. Erfassungsgrenze: 0,7 γ Be in reiner Lösung. — Von neu herangezogenen Reagenzien ist nur Berylliummalonat halbwegs geeignet: Ein Körnchen K-Malonat wird zum Probetropfen zugesetzt; die Lösung wird vorsichtig abgedampft. In konz. Lösungen treten am Tropfenrand wohlgeformte Rhomben auf. (Unter gekreuzten Nicols schiefe Auslöschung, 38°). Schiebt man die Rhomben in die Tropfenmitte und verdampft weiter, so bilden sich lange, monokline Prismen (Parallelauslöschung). Erfassungsgrenze: 6,6 γ Be.

Nach L. Rosenthaler[4]) versagt der Natriumnachweis mit Uranylacetat bei Gegenwart von $NaNO_3$. Gibt man ein Körnchen $NaNO_3$ zur Uranylacetatlösung, so treten lange Nadeln und schmale, beiderseits zugespitzte Prismen auf. Dieselbe Reaktion gibt nur KNO_3. — NH_4NO_3,

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **211**, 277 (1933). — [2]) Journ. Physical Chem. **36**, 2, 2641 (1932). — [3]) Handbook of Chemical Microscopy, II (1931). — [4]) Mikrochemie **13**, 83 (1933).

$Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ geben keine Krystallfällung. $AgNO_3$ ergibt mehreckige, z. T. sechseckige Plättchen und Täfelchen.

Über einige Nachweise des Wasserstoffsuperoxyds mittels Tüpfelreaktionen berichten F. Feigl und E. Fränkel[1]). 1. Der erste Nachweis beruht auf der Reduktion von Ferriferricyanid zu Berlinerblau[2]), die u. a. auch von H_2O_2 gegeben wird. Ausführung: Je 1 Tropfen eines Gemisches gleicher Volumina 0,4%iger $FeCl_3$-Lösung und 0,8%iger K_3FeCy_6-Lösung wird in zwei benachbarten Vertiefungen einer Tüpfelplatte mit je 1 Tropfen Wasser, bezw. verdünnter Probelösung versetzt, worauf je nach der H_2O_2-Menge eine mehr oder weniger lebhafte Blaufärbung oder ein blauer Niederschlag entsteht. Erfassungsgrenze: 0,08 γ H_2O_2, Grenzkonzentration: 1:600000. 2. Entfärbung höherer Ni-Oxyde durch katalytische Reduktion mittels H_2O_2[3]). Ausführung: In zwei benachbarte Vertiefungen einer Tüpfelplatte werden hirsekorngroße Mengen einer Ni_2O_3-Paste (s. u.) gebracht und mit je 1 Tropfen der Probelösung, bezw. Wasser versetzt. Je nach der H_2O_2-Menge tritt Entfärbung oder Aufhellung des Niederschlags ein. — Erfassungsgrenze: 0,01 γ H_2O_2, Grenzkonzentration: 1:5000000. — Herstellung der Paste: Baritwasser wird mit Bromwasser versetzt und das so gebildete Bariumhypobromit mit $NiSO_4$ zusammen erwärmt. Die Mengenverhältnisse von Ba und Ni sind so zu bemessen, daß ein grauer Niederschlag entsteht, der filtriert und gut gewaschen wird. Der nasse Niederschlag läßt sich in dichtschließendem Wägeglas längere Zeit aufbewahren. — 3. Nach J. Meyer und A. Pawletta[4]) bildet sich durch Vereinigung von Vanadat mit H_2O_2 Peroxovanadat, das durch H_2O_2 im Überschuß nach dem Schema $(VO_2)_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \underset{H_2SO_4}{\overset{H_2O_2}{\rightleftarrows}} 2\,(VO_2)(OH)_3 + 3\,H_2SO_4$ in gelbe Orthoperoxovanadinsäure übergeführt wird. Ausführung: Tüpfelpapier wird mit 1%iger angesäuerter Alkalivanadatlösung getränkt, dann getrocknet. Bei Auftupfen eines Tropfens Probelösung entsteht je nach der H_2O_2-Menge nach kurzer Zeit ein gelber bis rosenroter Fleck. Erfassungsgrenze: 3 γ H_2O_2; Grenzkonzentration: 1:16000. — 4. Reduktion von Goldsalzen: ($2\,AuCl_3 + 3\,H_2O_2 = 6\,HCl + 2\,Au + 3\,O_2$.) Ausführung: 1 Tropfen einer 0,01%igen Au-Lösung wird im Mikrotiegel mit 1 Tropfen Probelösung kurz erwärmt. Die Lösung wird durch kolloides Gold rötlich oder bläulich umgefärbt. Erfassungsgrenze: 0,07 γ H_2O_2; Grenzkonzentration: 1:714000. — 5. Alkalirhodanide reagieren mit H_2O_2 und anderen Oxydationsmitteln unter Bildung einer gelbroten Fällung oder Färbung. Ausführung: 1 *ccm* mit H_2SO_4 angesäuerter 5%iger Rhodanidlösung wird mit 1 Tropfen der Probelösung versetzt und erwärmt. Je nach der H_2O_2-Menge bildet sich eine gelbrote Fällung oder Färbung. — Erfassungsgrenze: 0,7 γ H_2O_2; Grenzkonzentration: 1:71400.

[1]) Mikrochemie **12**, 303 (1933). — [2]) L. L. de Koninck, Monit. scient. [4] **9**, I, 88 (1895); durch Chem. Zentrbl. **66**, I, 623 (1895). — [3]) F. Feigl, K. Klanfer und L. Weidenfeld, diese Ztschrft. **80**, 5 (1930); Collegium 1929, S. 589. — [4]) Diese Ztschrft. **69**, 15 (1926).

J. Kisser und K. Lettmayr[1]) versuchen, Tüpfelreaktionen zu grob quantitativen Schätzungen auf pflanzenphysiologischem Gebiet heranzuziehen. Tüpfelreaktionen der Probelösung auf Papier werden mit Reaktionsbildern von Lösungen bekannter Konzentration verglichen. Von manchen Reaktionen lassen sich auch längere Zeit haltbare Standardreaktionsbilder herstellen. (Bei Tüpfelplatten- und Reagensglasreaktionen nicht.) Aus einer Stammlösung, die je nach der Empfindlichkeit der Reaktion 100—800 γ Kation im Makrotropfen enthält, bildet man Verdünnungsreihen, deren unterstes Glied von der Empfindlichkeit der Reaktion abhängt. Fehler bis $\pm 25\%$, bei Tüpfelplattenreaktionen höher. Reagensglasreaktionen sind noch ungenauer, vor allem solche mit mehreren Zusätzen. Zuerst wurde mit reinen Metallsalzlösungen eine Reihe bekannter Tüpfelreaktionen (einige leicht modifiziert) auf Papier ausgeführt: Die besten Schätzungen sind nahe der Grenzkonzentration möglich. Bei höheren Konzentrationen wird der Durchmesser von Diffusions- und Reaktionsfeld bestimmt und der Quotient daraus mit dem von Standardreaktionsbildern verglichen. Gleiches Papier, gleiche Pipetten! — Reagensglasreaktionen: Mit Dithizon[2]), in CCl_4 gelöst. Ausführung für Zink: Von einer größeren Anzahl Reagensgläser (15 *cm* lang, 0,4 *cm* l. W.) wird eines mit 1 Tropfen destilliertem Wasser beschickt. In ein zweites Reagensglas bringt man 1 Tropfen der Probelösung, in die anderen die verschiedenen Konzentrationsstufen der Standardlösungen. Nun wird jedem Reagensglas die gleiche Menge (z. B. 0,5 *ccm*) Dithizon zugefügt, dann werden alle Reagensgläser zugleich stark geschüttelt. Bei den Standards hohen Zn-Gehalts tritt intensive Rotfärbung ein, bei den verdünnteren Lösungen und destilliertem Wasser bleibt die Farbe grün. Dazwischen Übergänge über Blaugrün und Violett nach Rot. Ähnlich geht man bei Ag, Pb usw. vor. Silber: Grün, Olivgrün, Braun, Rotbraun, Violett. Wegen Schaumbildung minder geeignet. Blei: Grün bis Ziegelrot. — Tüpfelreaktionen sind für histochemische Zwecke nicht brauchbar, wohl aber für Pflanzenaschenprüfungen: Das Pflanzenmaterial wird im Porzellantiegel verascht und die Asche mit HCl (1:5), bei Gegenwart von Pb und Ag mit HNO_3 (1:5) vorsichtig abgeraucht, bis die freie Säure verschwunden ist. Bei Vorhandensein minimaler Mengen des zu bestimmenden Stoffes darf die Asche zur Bestimmung nicht mit zu großer Wassermenge aufgenommen werden, da sonst die Grenzkonzentration unterschritten wird. Die Reaktion wird mit Lackmuspapier kontrolliert, gegebenenfalls korrigiert. Die nach Abrauchen mit HCl vorhandenen Chloride der Aschenkationen können bei zu hoher Konzentration die Reaktionsbilder verändern. Die Cu-Benzoinoximreaktion z. B. wird durch einen Gehalt von mehr als 2% Chlorid in der Probelösung gestört. Das wird vermieden, wenn man vor allem bei Aschen, die viele unlösliche Bestandteile enthalten, in der 20—30fachen Wassermenge löst. Ähnliche Verhältnisse gelten für andere Metalle.

[1]) Mikrochemie **12**, 235 (1933). — [2]) Hellmut Fischer, Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 1025 (1929); Mikrochemie **8**, 319 (1930); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934); F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 129, 140, 157, 217 (1931).

2. Quantitative Analyse. a) Gewichtsanalyse. *α.* Über den Gebrauch der elektromagnetischen Mikrowaage bei Rückstandsbestimmungen und Elektrolysen nach dem γ-Verfahren berichtet E. Wiesenberger[1]). Die Waage ist eine Modifikation der Waage von K. Ångström-F. Emich[2]). Bezüglich ihrer Herstellung und Aufstellung sei aufs Original verwiesen. — Allgemeines Vorgehen: Die benutzten Schälchen sind nach J. Donau[3]) hergestellt (vergl. nachstehende Arbeit). Sie haben einen Durchmesser von 3 *mm*, eine Dicke von 0,003 *mm* und wiegen 5 *mg*. Einwagen bis zu 25 γ. Da 1 MA. des Galvanometers 0,55 γ entsprach, so ist bei einem kleinsten schätzbaren Ausschlag von 0,01—0,02 MA die kleinste schätzbare Gewichtsmenge 0,005—0,01 γ. Es wurden aa. Metallbestimmungen durch Überführung in die Sulfate ausgeführt: Das gewogene Schälchen wird auf ein Pt-Blech gebracht, das auf einem Präparierstativ mit 5—10facher Brückescher Lupe liegt. Auf dem Pt-Blech liegen einige Körnchen der Substanz, die mit hakenförmigem Glasstäbchen in das Schälchen gebracht werden. — Wägung. - Aus einer 1 *mm* dünnen Glascapillare werden Glasfäden von 40—60 μ Dm. gezogen; auf ihre Spitze wird mit fein ausgezogener Capillare ein winziges Tröpfchen konz. H_2SO_4 gesetzt, womit man den Schälchenrand innen berührt. Das Schälchen werden in einem Porzellantiegel auf einem Quarzhäkchen aufgehängt und mit einer Sparflamme vorsichtig, nach 2—3 Minuten stärker erhitzt. (Mit organischen und anorganischen Salzen ausgeführt. Je 4 γ Einwage.) bb. Cu-Elektrolyse: Der Apparat besteht aus der Halte- und Aufhängevorrichtung des Schälchens und einem 0,1 *mm* dünnen, als Anode dienenden Pt-Draht, der zur leichteren Handhabung in eine dickwandige Capillare eingeschmolzen ist (Zeichnung und Beschreibung im Original). Zur Elektrolyse werden in das Pt-Schälchen 2—4 Körnchen eines Cu-Salzes (7—10 γ) eingewogen und in so viel Lösungsmittel (H_2SO_4 1:1000) gelöst, daß das Schälchen gerade damit angefüllt ist. (Siehe aa.) Das Schälchen wird in den Löffel der Haltevorrichtung gesetzt und gleichzeitig an das oberhalb angebrachte Häkchen gehängt. Man nähert die Anode bis knapp oberhalb des Schälchens und senkt sie mit Hilfe einer Lupe so weit in die Flüssigkeit ein, daß sie bis auf $^2/_3$ der Schälchenhöhe eintaucht. Man elektrolysiert bei 2 V 30 Minuten (einzelliger Bleiakkumulator). Das Schälchen mit Cu-Belag wird bei gleichzeitigem Ausschalten des Stromes zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser, nach dem Abheben von der Haltevorrichtung in einem Porzellantiegel mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, bei 120—125° 5—10 Minuten getrocknet und hierauf gewogen.

β. Beim Fällen und Filtrieren legt J. Donau[4]) das Fällungsschälchen nicht mehr auf das Filterschälchen[5]) auf, sondern stellt

[1]) Mikrochemie **10**, 10 (1931); vergl. auch diese Ztschrft. **94**, 424 (1933). — [2]) F. Emich, in E. Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Abt. I, 3. Teil, S. 259 (1921). — [3]) Monatsh. f. Chem. **32**, 31 (1911). — [4]) Monatsh. f. Chem. **60**, 129 (1932); vergl. J. Donau, Monatsh. f. Chem. **32**, 31 (1911); **34**, 553 (1913). — [5]) J. Donau, Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien **118**, 515 (1909); vergl. Monatsh. f. Chem. **32**, 31 (1911); **30**, 747 (1909); vergl. diese Ztschrft. **50**, 501 (1911).

es in dieses hinein. Zur Herstellung des Fällungsschälchens werden aus porenfreier Pt-Folie von 0,01 *mm* Scheibchen von 16 *mm* Durchmesser gestanzt. Ein dünnes Pt-Streifchen wird als Griff angeschweißt und das Scheibchen durch Metallstempel von 14 *mm* Durchmesser auf weicher, dicker Gummiplatte in Schälchenform gepreßt. Mit Lauge gefüllt und auf rotes Lackmuspapier gestellt, darf es nach 10 Minuten keine Undichtigkeit zeigen. Das Fällungsschälchen darf an den Filterschalenwänden nirgends anliegen. Die Beschreibung der heiklen Herstellung des Filterschälchens mit Deckel (15 *mm* Durchmesser) mag um so mehr unterbleiben, als die Schälchen bei Heraeus-Hanau hergestellt werden[1]). Gewicht zusammen 400 *mg*. — Bringt man das Filterschälchen mit hineingestelltem Fällungsschälchen auf die Filterplatte und läßt letzteres durch mehrere Tropfen aus einer Spritzflasche mit Capillarspritzröhre überfließen, so filtriert die Flüssigkeit durchs Filterschälchen und zieht durch Capillarität die im Fällungsschälchen befindliche Menge mit, ohne daß merkliche Niederschlagsmengen ins Filterschälchen übersteigen. — Statt der Filtercapillare[2]) wird eine Mikrofilterplatte verwendet: Nach unten schwach verjüngtes Glasrohr (Lumen 1,5 *mm*). Der obere trichterförmige Teil ist mit Sinterglasmasse, Korngröße 3 (Schott & Gen., Jena), ausgefüllt und oben plan geschliffen. — Arbeitsweise: Die Substanz wird auf der Mikrowaage in das mit dem zugehörigen Filterschälchen tarierte Fällungsschälchen eingewogen. Flüssigkeiten werden auf gewöhnlicher Analysenwaage gewogen und unter eine Glasglocke gestellt[3]). Die Substanz wird im Fällungsschälchen mit wenigen Tropfen des Lösungsmittels gelöst. Das Fällungsmittel wird aus einer kleinen Pipette zugetropft. Für Fällungen in der Wärme wird ein Heizblock mit aufgesetztem Glasdeckel verwendet[3]). Nach Filtration wird mittels Wasserstrahlpumpe ganz kurz und scharf abgesaugt. Das Schälchen wird bei Normaldruck entfernt. Man trocknet im Al-Mikrotrockenblock (J. Donau, a. a. O.), der dann mit Uhrglas bedeckt wird (Dauer 2—3 Minuten). Gegebenenfalls glühen. Exsiccator. Wägen. Nach diesem Verfahren wurden Cl-Bestimmungen mit 1—3 *mg* Einwage, Eisen-, Schwefelsäure- und Kaliumbestimmungen ausgeführt.

γ. B. V. J. Cuvelier[4]) findet, daß Kalium, in normaler Weise als K_2PtCl_6 bestimmt, bei Benutzung eines Mikrofilterbechers zu kleine Auswagen ergibt, wenn die Einwage kleiner als 0,2 *mg* war. Beim Fällen des Kaliumplatinchlorids in Mikroprobiergläsern von 2 *ccm* Inhalt und Waschen des Niederschlages durch Zentrifugieren erhielt er bessere Ergebnisse. Fehler bei 0,05 *mg* K: 0,5%; bei 0,001 *mg* K: 16%.

b) Maßanalyse. Um eine Verschärfung der Acidi- und Alkalimetrie zu erreichen, benutzt S. K. Tschirkow[5]) 1. Membranmikro-

[1]) Die Schälchen dürfen nur auf Quarz- oder Porzellanplatte schwach geglüht werden. — [2]) J. Donau, Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien **118**, 515 (1909); vergl. Monatsh. f. Chem. **32**, 31 (1911); **30**, 747 (1909); vergl. diese Ztschrft. **50**, 501 (1911). — [3]) J. Donau, Monatsh. f. Chem. **36**, 381 (1915). [4]) Natuurwetensch. Tijdschrift **14**, 107 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 269 (1933). — [5]) Bull. Inst. Recherch. Biol. Perm. (russ.) **7**, 427 (1931).

büretten[1]), 2. vergleicht er im Umschlagsbereich die Farbe der indikatorhaltigen Probeflüssigkeit mit einer p_H-Bestimmungsskala [nach Wilhelm Ostwalds Prinzip[2]) a) für Bromthymolblau, b) für Methylrot bereitet[3])] in gleichem Volumen. Er benutzt Schliffeprouvetten aus farblosem Glas, alle von gleichem Durchmesser und gleicher Höhe wie die Standardgläser. — Duboscq-Colorimeter. — Aus diesen Ablesungen lassen sich der scharfe Neutralisationspunkt und der Überschuß an Titerflüssigkeit nach folgenden Formeln berechnen: I. (Base, mit Säure titriert):

$$x = V_{ac} \cdot f - \frac{M}{n} \cdot V_{sol} \cdot 0{,}001\,(C_{Hsol} - C_{OHsol}).$$

(x = Menge der Säure, die bei bekannter Dissoziationskonstante zur genauen Neutralisation der Base nötig ist; V_{ac} = Volumen der zugesetzten Säure in *ccm*; f = *g* Säure in 1 *ccm*; M = Molekulargewicht der Säure; n = Äquivalent der Säure; V_{sol} = Volumen der Probelösung in *ccm* am Ende der Titration; $C_{H\,sol}$ = [H'] der Probelösung am Ende der Titration, durch p_H-Bestimmung ermittelt; C_{OHsol} = [OH'] der Probelösung am Ende der Titration, entspr. $p_{OH} = 14 - p_H$.) II. Säure, mit Lauge titriert: $y = V_{al} \cdot f - \frac{M}{n} \cdot V \cdot 0{,}001\,(C_{OHsol} - C_{H\,sol})$. (y = Menge der erforderlichen Lauge.)

Bei Verdünnung der Titerlösung mit gewöhnlichem destillierten Wasser muß man die dadurch bewirkte Änderung von [H'] berücksichtigen: $C'_{H(sol+aq)}$ = [H'] in der Probeflüssigkeit nach Verdünnen mit destilliertem Wasser $= \frac{V_{sol} \cdot C_{Hsol} + V_{aq} \cdot C_{Haq}}{V_{sol} + V_{aq}}$. Daraus ergibt sich Formel III:

$$C_{Hsol} = \frac{V_{sol+aq} \cdot C'_{H(sol+aq)} - V_{aq} \cdot C_{Haq}}{V_{sol}}.$$

Für eine Genauigkeit bis zur 6. Dezimale stellt man die Säure elektrometrisch. Lauge nach S. P.L. Sørensen bereitet und CO_2-frei aufbewahrt. Der p_H-Wert des destillierten Wassers wird mit der Methylrotskala bestimmt.

Zur Titration darf die Probelösung nicht stärker sein als 0,005 n, was durch rohe Vortitration bestimmt wird. Anderenfalls wird sie mit kohlensäurefreiem Wasser entsprechend verdünnt. — Alkalimetrische Bestimmung: 0,5—1,5 *ccm* der titrierfertigen Lauge werden mit CO_2-sicherer Membranbürette in eine Schliffeprouvette eingemessen und mit 3 Tropfen Bromthymolblau oder Methylrot versetzt. Man läßt aus einer Membranbürette möglichst schnell 1—2 *ccm* 0,005 n-Säure bis zur Orange- oder Grünfärbung zufließen, nicht zutropfen, gegen das Titrationsende je 0,01 *ccm*. Ist das Volumen der Probeflüssigkeit am Ende der Titration geringer als 5 *ccm*, so füllt man mit destilliertem Wasser auf 5 *ccm* auf. Dann wird der p_H-Wert gegen eine der beiden Skalen bestimmt. Der gefundene p_H-Wert wird auf $C_{H(sol+aq)}$ berechnet oder aus der Tabelle

[1]) Vergl. E. Schilow, Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 232, 582 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 461 (1926); **70**, 23 (1927). — [2]) Farbenlehre, S. 58 (1926). — [3]) Beide mindestens 8 Monate haltbar.

(im Original) abgelesen. Nachher wird mit Formel III C_{Hsol} der Lösung bis zur Verdünnung mit destilliertem Wasser berechnet und der erhaltene Wert in Gleichung II eingesetzt, wodurch die zur scharfen Neutralisation des Säureüberschusses nötige Laugemenge berechnet wird. Die erwähnte Tabelle enthält auch die den p_H-Werten entsprechenden Werte für $\frac{M}{n|}.0{,}001\,(C_H - C_{OH})$ für HCl und H_2SO_4 sowie $\frac{M}{n}.0{,}001\,(C_{OH} - C_H)$ für NaOH und KOH. — Genauigkeit für starke Säuren: 6. Dezimale; für schwache Säuren: 5. Dezimale; für schwache Basen hohen Molekulargewichts: 4. Dezimale.

Methodisch ähnlich ist die Arbeit von J. Mika[1]). In Fortführung seiner mikroacidimetrischen Studien[2]) beweist er 1. rechnerisch, daß der Kohlensäurefehler bei mikroacidimetrischen Titrationen durch eine Indikatorkorrektur ausgeschaltet werden kann. 2. Er schlägt die Verwendung folgender 0,01 n-$Ca(OH)_2$-Lösung [statt $Ba(OH)_2$] für Mikrotitrationen starker Säuren vor: In etwa m-Lösung von $CaCl_2$ (Kahlbaum „Garantieschein") in doppelt destilliertem, gelüfteten Wasser werden etwa 2 *g* gepulvertes Calciumoxyd (Kahlbaum „Garantieschein") suspendiert und unter öfterem Umschütteln einen Tag lang verkorkt stehen gelassen, durch Blaubandfilter in Standflasche filtriert und dort mit der 3,5fachen Menge m-$CaCl_2$-Lösung verdünnt. — 3. Mikrochemische Titerstellung der 0,01 n-$Ca(OH)_2$-Lösung mit Kaliumbijodat: Eine Lösung von etwa 20 *mg* (genau gewogen) $KH(JO_3)_2$ in etwa 1 *ccm* doppelt destilliertem, mit der Luftkohlensäure im Gleichgewicht stehenden Wasser[3]) einerseits und einige *ccm* einer Puffermischung andererseits [10,504 *g* krystallisierte Citronensäure (Kahlbaum, f. anal. Zw.), 17,808 *g* Na_2HPO_4 (Kahlbaum, nach Sørensen) 0,01 *g* feingepulvertes HgJ_2 (Merck, Hydrarg. jodat. flav.), in etwa 600 *ccm* heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen zum *l* aufgefüllt] werden in Jenaer Probiergläsern (75 *mm* lang, 14 *mm* l. W., 16 *mm* Durchmesser, mit flachem Boden) mit je 0,05 *ccm* einer 0,02%igen alkoholischen Methylrotlösung versetzt. Unter lebhaftem Rühren wird die $KH(JO_3)_2$-Lösung mit der 0,01 n-$Ca(OH)_2$-Lösung so lange titriert, bis die beiden Lösungen, axial betrachtet, gleichfarbig erscheinen. Bei der Berechnung wird die dem Titrationsendvolumen entsprechende Indikatorkorrektur von der in *mg*-Äquivalenten berechneten K-Bijodatmenge abgezogen. — 4. Titrationsmethodik: Eine Modifikation der von J. Mika[4]) für $KMnO_4$-Mikrotitrationen beschriebenen Technik. a) Die Standflasche ist spritzflaschenartig. Das kürzere Rohr ist mit einem großen Natronkalkrohr verbunden, das längere, bis zum Gefäßboden reichende, ist außerhalb der Flasche nach abwärts gebogen und trägt in der Mündung ein Asbestfilterchen. Aus dieser Standflasche wird die Wägebürette, die 50 *ccm* Titerlösung faßt und gegen die Außenluft durch drehbaren Schliff ab-

[1]) Mikrochemie **10**, 384 (1931/32). — [2]) Mikrochemie **9**, 143 (1931); vergl. auch diese Ztschrft. **86**, 54 (1931). — [3]) Vergl. L. Vanino, Präparative Chemie, I, 3. Aufl., S. 8 (1925); J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, S. 78 (1928). — [4]) Diese Ztschrft. **78**, 268 (1929).

sperrbar ist, unter Durchleiten CO_2-freier Luft gefüllt. Während der Titration (siehe 3.) wird die Probe mit einem Luftstrom gerührt, der durch konz. Kalilauge, konz. Schwefelsäure, aq. dest. und Wattebausch geleitet wird. Die Probiergläser stehen in einem wassergefüllten Titriergestell, das von unten durch Milchglas beleuchtet ist (Einzelheiten der Handgriffe sowie Zeichnungen der Behelfe im Original).

Die Titriertechnik von J. Mika[1]) wurde in zwei Arbeiten von J. V. Dubský und Mitarbeitern mitbenutzt. Die erste[2]) beruht darauf, daß der Umschlagspunkt einer Chloridlösung, die mit Mercurinitrat nach der Formel $Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' + HgCl_2$ (wenig dissoziert) titriert wird, durch die lebhaft violette Färbung des Diphenylcarbazids (besser D.-Carbazons) scharf erkennbar wird. Bereitung und Titerstellung der 0,01 n-$Hg(NO_3)_2$-Lösung: a) mit Diphenylcarbazid: Sie wird aus einer 0,1 n-Lösung [16,23 *g* $Hg(NO_3)_2 + 1$—2 *ccm* konz. HNO_3 zum *l*] durch Verdünnung bereitet. Die beim Verdünnen ausfallende kleine Menge eines gelben Niederschlages wird nach 24 Stunden abfiltriert. Gestellt wird mit einer Lösung, die 0,7394 *g* KCl p.a. Merck im *l* enthält. Zu je 10 *ccm* Probelösung werden 5 Tropfen 2%iger alkoholischer Diphenylcarbazidlösung zugesetzt; man säuert mit einigen Tropfen 0,2 n-Salpetersäure an und titriert in der Kälte. Endpunkt rötlichviolett. — b) Mit Diphenylcarbazon: Die 2%ige Indikatorlösung ist rot und geht bei Zusatz einiger Tropfen 0.2 n-Salpetersäure in Gelb bis Farblos über. Wegen schärferen Umschlags sind die Resultate niedriger als mit Diphenylcarbazid. — Zur Cl-Bestimmung in KCl neben Schwermetallsalzen sind vor Zusatz der 2%igen alkoholischen Diphenylcarbazonlösung 0,5—2 *ccm* 0,2 n-Salpetersäure hinzuzufügen. Es wurden Cl-Bestimmungen in $BaCl_2$, $CuCl_2$ und $FeCl_3$ ausgeführt. In letzterem Falle muß eine genügende Menge HNO_3 zugesetzt werden, um regelmäßigen Farbenumschlag zu erhalten.

Die zweite Arbeit[3]) beruht auf der acidimetrischen Nickelbestimmung von P. Fluch[4]) mit Ni-Dicyandiamidin als Zwischenprodukt.

$$Ni\,(C_2H_5N_4O)_2 + 4\,HCl \longrightarrow NiCl_2 + 2\,(C_2H_6N_4O\,.\,HCl);$$
$$Ni + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow Ni^{\cdot\cdot} + H_2.$$

Man titriert mit 0,1 n-Salzsäure und 3 Tropfen Methylrot (Titerstellung mit $NaHCO_3$, das unter Vermeidung des Sinterns schwach geglüht[5]) und auf der Mikrowaage gewogen ist). Die Analysensubstanz wird wie das Bicarbonat in Wägegläschen auf der Mikrowaage gewogen; für Bestimmungsserien wird die Einwage in einem Meßkolben gelöst. — Zur Lösung des Ni-Salzes gibt man einige Tropfen konz. Salzsäure; nach Erwärmen wird ein Überschuß von Dicyandiamidinsulfat zugesetzt. Man läßt

[1]) a. a. O. und diese Ztschrft. **78**, 268 (1929). — [2]) J. V. Dubský und J. Trtílek, Mikrochemie **12**, 315 (1933). Siehe auch diese Ztschrft. **93**, 345 (1933). — [3]) J. V. Dubský und E. Hauer, Mikrochemie **12**, 321 (1933). — [4]) Diese Ztschrft. **69**, 232 (1926); vergl. H. Großmann und B. Schück, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 3356 (1906); Ztschrft. f. angew. Chem. **20**, 923, 1642 (1907); **22**, 1230 (1909); vergl. diese Ztschrft. **47**, 168 (1908); **69**, 238 (1926). — [5]) Ähnlich F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 10. Aufl., S. 475 (1922).

so lange Kalilauge zufließen, bis entweder der Farbenumschlag nach Gelb eintritt oder das gelbe Dicyandiamidinsalz auszufallen beginnt. Zur quantitativen Abscheidung läßt man über Nacht stehen. Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, sorgfältig mit Wasser gewaschen (gegebenenfalls mit Zusatz von 1 Tropfen Ammoniak, dann mit dest. Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion). Man spült mit möglichst wenig Wasser in ein Becherglas und titriert unter ständigem Rühren mit 0,1 n-Salzsäure. Der Niederschlag löst sich. Der Endpunkt wird durch Umschlag nach Rot angezeigt. 0,01 n-Säure läßt sich wegen schlechten Umschlages nicht verwenden.

K. Schwarz[1]) beschreibt eine hahnlose Mikrobürette[2]) für Flüssigkeitsmengen unter 0,5 *ccm* bis zu fast beliebiger Kleinheit. Der Meniskus bleibt infolge von Capillarkräften und der hochgelegenen Auslaufspitze in jeder Lage stehen. Zur Titration taucht man durch Druck auf den Taster des Bürettengestelles die Auslaufspitze in die Probelösung. Bläst man gleichzeitig mittels eines Schlauches in die winkelig gebogene Bürettenkappe, so tritt Titerlösung aus Hört man zu blasen auf und läßt den Taster los, so taucht die Spitze aus der Lösung. — Genauigkeit 0,1 bis 0,2%. — Derselbe Verfasser[3]) beschreibt eine Methode zur potentiometrischen Titration in einem Flüssigkeitstropfen, der an einer ringförmigen Drahtelektrode hängt. In den Tropfen taucht eine Vergleichselektrode und man titriert mit zwei der vorerwähnten Büretten (200teilig, 1 Skalenteil rund 0,04 *cmm*). Die Potentialmessung erfolgt statisch, ohne Kompensation, durch direkte Ablesung der Ausschläge eines Lindemannelektrometers von Spindler und Hoyer, Göttingen[4]). 1. Als Material für die Ringelektrode wird das Metall gewählt, das auf die maßgebende Ionenkonzentration richtig anspricht. 2. Rühren: Die Elektrode wird mittels Trolit-Zwischenstückes in der Nabe eines käuflichen Radiolautsprechersystems befestigt. Der bewegliche Teil des Systems kann durch den 50periodigen, durch Schieberwiderstand regulierten Wechselstrom in Schwingungen versetzt werden (nicht über 30 V!). 3. Vergleichselektrode: In eine Glascapillare von 0,8 *mm* l. W. wird ein Pt-Draht eingeschmolzen, an dessen Ende ein Stückchen Feinsilber angeschweißt ist. Das freie Ende der Capillare wird fein ausgezogen (äußerer Durchmesser 0,3 *mm*, innerer 0,05 *mm*, Länge 4 *cm*). Zum Füllen wird das Röhrchen mit der Öffnung nach unten in ein Reagensglas mit 1 *ccm* 0,001 n-$AgNO_3$-Lösung getaucht. Durch Evakuieren und Nachströmenlassen von Luft wird die Lösung eingefüllt. Analog wird im capillaren Teil der Gegenelektrode (nur mit konstantem Potential) die $AgNO_3$-Lösung durch 0,1 n-KNO_3-Lösung ersetzt, so daß ein etwaiges Herausdiffundieren von Ag-Ionen die Titration nicht stören kann. Bei Titrationen mit Pt-Ringelektrode wird eine reine Pt-Gegenelektrode, mit 0,001 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung gefüllt, verwendet. — Ausführung: Zuerst bringt man

[1]) Mikrochemie **13**, 1 (1933). — Hersteller: P. Haack, Wien IX, Garelligasse 4. — [2]) Vergl. E. Schilow, a. a. O. — [3]) K. Schwarz, Mikrochemie **13**, 6 (1933). — [4]) Vergl. Friedrich Müller und K. Geißler, Ztschrft. f. Elektrochem. **37**, 857 (1931).

einen Wassertropfen von rund 20 *cmm* auf die Ringelektrode und taucht die Vergleichselektrodenspitze ein, ohne den Ring zu berühren. Dann läßt man aus der einen Bürette eine gemessene Menge der Titerflüssigkeit zufließen, gibt die fallweise nötige Zusatzreagensmenge zu und titriert dann aus der zweiten Bürette. Mit dem Rühren wird immer knapp vor der Titration begonnen. In unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes werden immer 0,04 *cmm* Titerlösung auf einmal zugesetzt. Dieser Punkt wird durch graphische Ermittlung des Wendepunktes bestimmt. — Beispiele: 1. Argentometrische Titrationen mit Feinsilberringelektrode. 2. H_2SO_4 mit NaOH: Pt-Ringelektrode in Luft als Sauerstoffelektrode. 3. Blei mit K_4FeCy_6: Unter CO_2 titriert. 4. $Fe^{\cdots}$ mit K_4FeCy_6: Schlecht brauchbar. 5. Jod mit Thiosulfat: Sowohl mit Stärke als Indikator als elektrometrisch tritt Jodverflüchtigung ein. 6. Arsenige Säure mit KBr, $KBrO_3$ in stark saurer Lösung mit Pt-Ringelektrode (Abb. und Einzelheiten im Original).

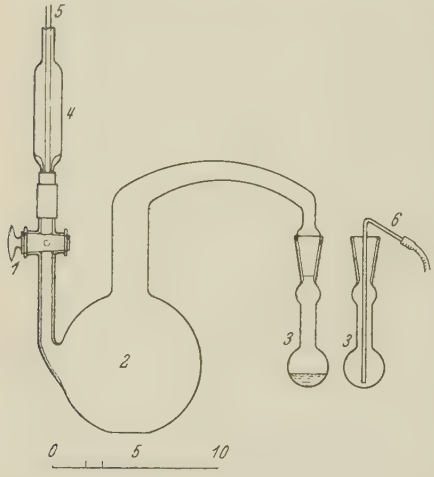


Abb. 26.

c) Colorimetrie. B. V. J. Cuvelier[1]) fällt K_2PtCl_6 auf bekannte Weise, wäscht es durch mehrmaliges Zentrifugieren und versetzt es nach dem Auflösen in Wasser mit einer NaJ-Lösung. Das intensiv rotgefärbte PtJ_6'' wird im Pulfrich-Photometer colorimetrisch bestimmt[2]). Man kann noch 0,005—0,05 *mg* Kalium bestimmen.

d) Gasanalyse. Die Kohlensäurebestimmung in natürlichen Wässern, biologischen Flüssigkeiten und Geweben von A. Krogh und P. Brandt Rehberg[3]) beruht auf dem Prinzip von M. Nicloux[4]), der CO_2-Austreibung und -Absorption im Vakuum. — Apparat I, bestehend aus Kugel 2, Rezipient 3 und Meßpipette 4 (Abb. 26) dient für Flüssigkeitsmengen von 3—20 *ccm* und 30—700 *cmm* CO_2. — 0,1 bis 0,2 *ccm* m-Phosphorsäure werden in die Kugel des Apparates gebracht. Man spült mit CO_2-freiem Luftstrom nach und setzt den leeren, feuchten Rezipienten an. Unter leichtem Anwärmen des Rezipienten wird evakuiert. Man schließt den Hahn 1 und öffnet ihn langsam in dem durch Natronkalkturm geleiteten Luftstrom. Aus einer Rekordspritze von

[1]) Natuurwetensch. Tijdschrift **14**, 107 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 269 (1933). — [2]) In gewissem Sinne eine Umkehrung der colorimetrischen Pt-Bestimmung von R. Strebinger und H. Holzer, Mikrochemie **9**, 401 (1931). — [3]) Biochem. Ztschrft. **225**, 177 (1930); vergl. auch CO_2-Bestimmung in der Luft, dieselben Verfasser, Biochem. Ztschrft. **205**, 265 (1929). — [4]) Bull. de la soc. de chim. biol. **9**, 639 (1927).

0,3—0,5 *ccm* mit 5—6 *cm* langer Kanüle wird in den gelüfteten Rezipienten $Ba(OH)_2$-Lösung gebracht. Man evakuiert nochmals unter Wasser von 30—40° und schließt den Hahn unter Wasser. Die Probeflüssigkeit wird sofort eingeführt, die Meßpipette wird am Hahn befestigt, ganz mit Flüssigkeit gefüllt und nachgespült. Unter fortwährendem Einlaufenlassen zieht man das Einfüllrohr 5 zurück, lüftet den Hahn und saugt die Flüssigkeit langsam bis zur Marke ein. Man nimmt die Pipette ab, erhitzt die Kugel vorsichtig, während der Rezipient gekühlt wird und schüttelt. Sind in etwa 3 Minuten 0,5—1,5 *ccm* Wasser destilliert, so ist die CO_2-Absorption beendet. Der Flüssigkeitsrest über dem Hahn wird vor Verbinden mit dem Natronkalkturm und Öffnen des Hahns entfernt. Man nimmt den Rezipienten ab und spült mit CO_2-freier Luft durch. Titriert wird mit Mikrobürette und n-, 0,1 n-, bezw. 0,894- oder 0,0894 n-Salzsäure. — Apparat II (Abb. im Original) für Flüssigkeiten mit denselben CO_2-Mengen in 0,1—0,15 *ccm*-Lösung (z. B. Blut): Er enthält einen Meßhahn mit 0,1—0,15 *ccm* fassender „Meßtasche“[1]) statt der Bohrung. Nach Einfüllen von 1 *ccm* Hg wird die Röhre des Hahns zur Entfernung von Luftblasen kurz evakuiert. Der Hahn wird geschlossen, das Quecksilber aus der Röhre entfernt und gewogen. Zur Bestimmung im Blut bringt man 5 *ccm* 0,05 m-H_3PO_4-Lösung (am besten CO_2-frei) in den Behälter, evakuiert und füllt wie oben im CO_2-freien Luftstrom Baritlösung ein. Zum letztenmal evakuiert man am besten, nachdem mindestens 0,25 *ccm* Blut in den Hahn eingefüllt sind und dieser geschlossen ist. Man entfernt den Apparat von der Pumpe, richtet die Meßtasche gegen den Behälter und spült mehrmals mit Säure ab. Nach 1—2 Minuten langer Destillation und Absorption wird die Ausspülung wiederholt. Man destilliert wieder 2 Minuten, nimmt den Rezipienten ab und titriert wie bei I.

Nach der trockenen Mikrogasanalysenmethode von F. E. Blacet und P. A. Leighton[2]) werden in einer Mikrogasbürette Gasmengen von 25—100 *cmm*, wie folgt, bestimmt: O_2 wird durch weißen Phosphor entfernt, CO_2 durch geschmolzenes Alkali, Wasserdampf durch geschmolzenes Phosphorpentoxyd. Diese Reagenzien werden auch mittelbar zur Analyse von H_2, CO und CH_4 verwendet. Genauigkeit 0,3—1%. — Apparat (Abb. 27, S. 362): Die von einem Wassermantel umgebene Mikrobürette A ist ein Capillarrohr von 0,5 *mm* Durchmesser, in 45 *cm* Länge in *mm* geteilt und mit Hg kalibriert. Das Oberende ist ab- und aufwärts gebogen. Das Unterende (mit Schmutzsicherung) ist mit Vakuumschlauch versehen. Man kehrt den Apparat vor Gebrauch um und füllt ihn ganz mit Hg, worauf das Schlauchende dauernd mit einem Stopfen verschlossen wird. Der Hg-Spiegel wird durch den Schraubenquetschhahn B fein reguliert. Ein mittels der Schraube E und Verschiebung von C in D vertikal beweglicher Tisch F trägt einen Hg-Behälter G von 7 *cm* Durchmesser, in den vier Glasglöckchen H J (2 sind nur gezeichnet) von 2 *ccm* Inhalt, revolverartig drehbar, tauchen. — Ausführung:

[1]) Mit Hg kalibrieren. — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 3, 266 (1931).

1. O_2-Bestimmung in trockener Luft: a) Zuerst werden die Glasglocken mit Hg gefüllt, indem man ein capillar ausgezogenes, aufgebogenes Glasrohr bis in ihre Wölbung einführt und saugt. In die eine Glocke werden einige 100 *cmm* Luft gebracht. — b) Abmessung des Analysenvolumens: Mittels der Bürettenschraube wird die Luft in der Bürette durch Hg verdrängt, wobei die Spitze unter der Hg-Oberfläche des Behälters liegen muß. Die Glocke mit der Probe wird genau über die Bürettenspitze und diese durch Senken des Tisches in das Gas gebracht. 25—100 *cmm* der Probe werden in die Bürette gezogen. Der Tisch wird gehoben, bis der Hg-Spiegel im Behälter mit dem obersten Teilstrich im wasserumgebenen Bürettenteil abschneidet. Durch weiteres Lüften der Schraube wird das Gas zur Messung in die Skala gesaugt, bis sein oberer Spiegel mit dem Hg-Spiegel im Behälter abschneidet (5 Ablesungen; b, t). c) Absorption: Jetzt wird eine andere Glocke über die Bürettenspitze gebracht und das Gas aus der Bürette hineingedrückt. Mittels verschiebbaren, gebogenen Halters wird eine Pt-Öse mit angeschmolzener Perle weißen Phosphors auf 15 Minuten in die Glocke gebracht. Nach Entfernung des Phosphors wird die Glocke über die Bürettenspitze gedreht und der Gasrest zur Messung in die Bürette gesaugt (b, t ablesen). Dann absorbiert man nochmals 5 Minuten lang. 2. Zur Bestimmung von H_2, CO und einfachen Kohlenwasserstoffen wird der Apparat durch die übliche Ruhmkorffspule und Pt-Elektroden (siehe im Original) ergänzt und eine dritte Glocke mit Sauerstoff gefüllt. Sind die Mischungen explosionsbereit, so werden die Elektroden an den Scheitel der Gasblase gebracht, um eine Oxydation von Hg möglichst zu vermeiden. 3. Bei Gemischen von Kohlenwasserstoffen muß das zugesetzte O_2-Volumen genau bekannt sein. Das bei der Reaktion gebildete Wasser muß vor Ablesung der Kontraktion durch P_2O_5 entfernt werden. 4. Bei Mischungen von H_2 und CO wird die Explosion ohne Funken herbeigeführt: Eine winzige Gebläseflamme wird auf die Spitze der Glocke hinabgerichtet. Sobald sich die Blase ungefähr auf das doppelte Volumen ausgedehnt hat, explodiert sie. 5. CO + CH_4: Das Kohlenoxyd ist ohne spontane Explosion bei 300° gut bestimmbar.

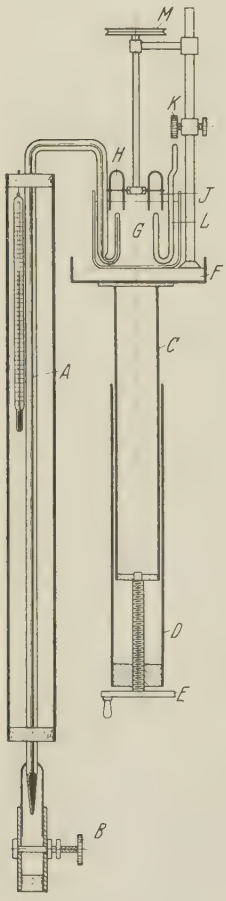


Abb. 27.

H. Roth[1]) verbessert die Mikro-Methode zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach dem Prinzip von Tschugajew-Zere-

[1]) Mikrochemie **11**, 140 (1932).

witinow[1]) dadurch, daß er 1. in trockener Stickstoffatmosphäre arbeitet. Technischer Bombenstickstoff (5% O_2) wird durch eine schwach rotglühende Schicht von Cu-Drahtstücken (50 *cm*), die beiderseits von CuO-Draht (je 5 *cm*) und je einer Cu-Netzrolle begrenzt ist, geleitet, dann durch 50%ige Natronlauge, konz. H_2SO_4 und P_2O_5. Reinere Stickstoff-Sorten erfordern minder gründliche Reinigung. — 2. Der Isoamyläther wird einige Tage mit Natrium stehen gelassen, dann über frischem Natrium abdestilliert. — 3. Das Magnesium wird nur in Bandform verwendet und mit verdünnter Essigsäure, Alkohol und Äther gereinigt. — 4. CH_3J Merck. — 5. Das Anisol[2]) (Merck) wird über Natrium abdestilliert und aufbewahrt. Davon füllt man einige Stunden vor der Bestimmung etwa 20 *g* in ein reines Fläschchen ab, setzt etwa 1 *g* P_2O_5 zu, schüttelt zweimal und läßt absitzen. — 6. Das Grignard-Reagens wird in bekannter Weise bereitet. Wasserbadtemperatur darf nie überschritten werden. Nach Abkühlen auf ungefähr 30° wird der aufgeschliffene Rückflußkühler durch ein Einsatzstück zum N_2-Einleiten und angeschliffenen absteigenden Kühler ersetzt. Das überschüssige CH_3J wird unter N_2 bei 45° auf dem Wasserbad ½ Stunde abdestilliert. Unterdessen werden eine Glasnutsche 11G4 (Schott & Gen.) und ein Absaugkolben bei 110° getrocknet. Der noch heiße Kolben wird mit aufgesetzter Nutsche, in die N_2 geleitet wird, an die Pumpe geschaltet. Sind Grignard-Reagens und Nutsche auf Raumtemperatur erkaltet, so wird die Lösung von den Mg-Rückständen in die Nutsche gegossen. Der Pumpenschlauch wird vor völligem Ablaufen des Grignard-Reagenses abgezogen und die klare Lösung in eine durch N_2-Einleiten gekühlte braune 100 *ccm*-Flasche gefüllt. Zur Entfernung von CH_3J-Spuren wird ein Claisenkolben von 100 *ccm* abwechselnd evakuiert und mit N_2 gefüllt, dann das Filtrat unter N_2 eingefüllt und die Evakuierung wiederholt. Durch Quetschhähne wird das Vakuum vorsichtig eingeschaltet (Manometer); unter N_2 bei 18 *mm* Druck werden die CH_3J-Spuren im Wasserbad von 50° eine Stunde lang abgesaugt. Zuletzt wird der Kolben aus der Bombe (mittels Hg-Überdruckventils) langsam mit N_2 gefüllt und das Reagens in gut eingeschliffene braune Flaschen (15—25 *ccm*) geleert. (Monatelang haltbar.) — 7. Apparatur (Abb. 28): Das Reaktionsgefäß (17 *ccm* Fassungsraum) trägt einen Schliff mit Federklammern, in den ein Zuleitungsrohr mit Schliffhahn H_a und ein Ableitungsrohr einge-

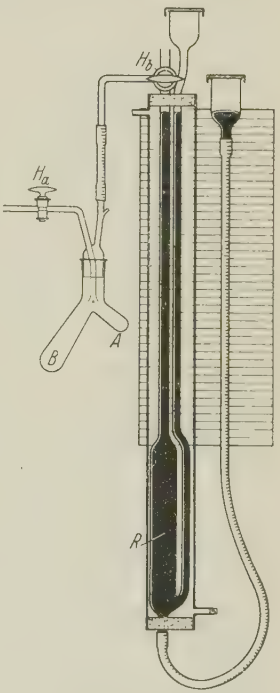


Abb. 28.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **47**, 177 (1908); **48**, 59 (1909); **50**, 680 (1911); **51**, 511 (1912); **52**, 698 (1913); **53**, 417 (1914). — [2]) Nicht Pyridin!

schmolzen sind. Verbindung mit der Bürette durch präparierten Haackschen Vakuumschlauch. Das Methan gelangt durch einen Dreiweghahn H_b in die Bürette. Um den Überdruck beim Erhitzen auf 95° auszugleichen (s. u.), ist an die Bürette ein 10 *ccm* fassender Behälter angeschmolzen, von dessen tiefstem Punkt der Vergleichsschenkel abzweigt. Das Kühlbad muß vor und nach der Reaktion genau gleiche Temperatur haben. Das Wasser wird einem größeren Vorrat im Arbeitsraum entnommen. — Analyse: Die Substanz wird fein gepulvert und scharf getrocknet analysiert. Während des N_2-Durchleitens durch das frisch aus dem Trockenschrank genommene Reaktionsgefäß wird die Substanz gewogen (Flüssigkeiten: In kleinen Wägegläschen, die man ohne Stopfen vorsichtig in den langen Schenkel B gleiten läßt). Während dieser Zeit erkalten die Pipetten (1 und 3 *ccm*) im N_2-Strom. Man setzt 3 *ccm* Anisol zu, bringt dann 1 *ccm* Grignard-Reagens in den Schenkel A, verbindet mit der Bürette, leitet 5 Minuten lang N_2 durch und schließt Hahn und Dreiweghahn. Ist nach 3 Minuten eine Druckänderung bemerkbar, so stellt man durch Öffnen des Dreiweghahnes Atmosphärendruck her. Bei richtigem Vorgehen müssen nach weiteren 3 Minuten die Hg-Kuppen gleich hoch stehen. Durch Neigen um 90° läßt man das Grignard-Reagens nach B fließen. Das Reaktionsgefäß wird dann so lang geschüttelt, bis beim Kühlen kein Gas mehr entwickelt wird. Nach 5 Minuten: Volumen ablesen. Das Reaktionsgefäß wird in ein Wasserbad von 95° gesenkt, öfter geschüttelt und die Birne gesenkt. Nach 10 Minuten wird gekühlt und der Unterdruck aufgehoben. Nach Aufhören der Volumabnahme wird mit neuem Wasser des Vorrats gekühlt. Endablesung nach 10 Minuten vom Beginn der Kühlung an. Unter Benutzung der Faktoren der Küsterschen Stickstofftabellen (f_N) zur Umrechnung auf 0° und 760 *mm* ist $\%H = 3{,}604 . f_N . \frac{\text{Volumen}}{mg\ \text{Einw.}}$. Außer Gebrauch wird der Apparat mit P_2O_5 verschlossen; neue Reagenzien und Apparaturen werden durch Leerversuche geprüft.

e) Physikalische und physikochemische Methoden (qualitativ und quantitativ). M. Haitinger, F. Feigl und A. Simon[1]) erweiterten mit dem Haitinger-Reichertschen Fluorescenzmikroskop[2]) die Untersuchungen von R. Robl[3]) und W. Lenz[4]). Sie untersuchten binäre Verbindungen in Pulverform (fast nur chemisch reine Präparate) sowie farbige Komplexverbindungen. Verunreinigungen leuchten in andersfarbigem Lichte auf. Niedere Wertigkeitsstufen eines Metalls fluorescieren meist kennzeichnender als höhere (vergl. Lenz, a. a. O.). — Nickeldimethylglyoxim und Fe-dipyridylchlorid fluorescieren nicht, dagegen aber festes Dimethylglyoxim und wäßriges α-δ-Dipyridyl deutlich. Mit Ausnahme von Uranylsalzen fluorescieren farbige Stoffe nicht. Im allgemeinen fluorescieren rein anorganische Stoffe sehr selten, wohl aber

[1]) Mikrochemie **10**, 117 (1931). — [2]) Mikrochemie **9**, 431 (1931). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 608 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 121 (1926). — [4]) Diese Ztschrft. **54**, 27 (1915).

fast alle organischen. Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier zeigen nur graublau leuchtende, uncharakteristische Flecke.

Zur eindeutigen Festlegung von Fluorescenzfarben arbeiteten Ed. Haschek und M. Haitinger[1]) folgendes Verfahren aus: Durch spektrometrische Bestimmung der Durchlässigkeitskurven dreier Farbfilter (rot, grün, blau) werden ein für allemal Farbton und Sättigung jeder Filterfarbe bestimmt. Die Ordinaten der Durchlässigkeitskurve für jede Wellenlänge werden mit den entsprechenden Ordinaten der drei Königschen Grundempfindungskurven[2]) multipliziert, wodurch man die der Farbe jedes Filters entsprechenden drei Grundempfindungskurven erhält. Mittels dieser Werte wird im Königschen Farbendreieck die Spektralfarbe bestimmt, der die Filterfarbe entspricht[3]). Nun ergeben die photometrischen Messungen einer Farbe unter Verwendung dieser drei Filter einen Anteil A (rot), B (grün), C (blau) an relativen Helligkeiten gegenüber der Bezugsweißplatte des Photometers. Jedes dieser drei Lichter erregt aber alle drei Grundempfindungen (s. o.). Werden diese je drei Grundempfindungswerte fürs rote Filter mit A, fürs grüne mit B, fürs blaue mit C multipliziert, so erhält man die Werte der durch die untersuchte Farbe erregten Grundempfindungen (R, G, B) für jedes der Filter. — Addiert man die drei Einzelfiltererregungen für jede Grundempfindung, so erhält man als r, g, b die gesamte Erregung, die durch das zu messende farbige Licht hervorgerufen wird, also Werte, die zur Ermittlung des Punktes im Grundempfindungsdreieck nötig sind. — Die Farben der „L"-Filter (dem Photometer beigegeben) stimmen nahezu mit den Spektralfarben überein, denen ihr Farbton entspricht. Durch Vermischung ihrer Farbtöne lassen sich alle Farbtöne herstellen, die innerhalb des „Filterdreiecks" liegen. Nur ein grünblaues Gebiet und die Purpurfarben liegen außerhalb dieses Dreiecks; durch Kombination mit „K"-Filtern lassen sich auch diese Gebiete zum größten Teil einbeziehen. — Als Grundlage der Helligkeit wird das „tatsächliche Verhältnis" der Grundempfindungsreize in der Weißempfindung (F. Exner, a. a. O.) festgesetzt. Da die Helligkeit der Summe der drei Erregungen entspricht, muß man alle Erregungsstärken in einer Einheit ausdrücken: Das gilt für Weiß und alle anderen Farben. Nach F. Exner bleibt zur Helligkeitsbestimmung des farbigen Lichtes der Wert r (rot) unverändert, g (grün) wird mit 0,756 und b (blau) mit 0,024 multipliziert; die Resultate werden addiert. Solange sich die Helligkeit des Bezugsweiß nicht ändert, bleiben auch die durch Photometrie unmittelbar erhaltenen Werte für verschiedene Farben untereinander vergleichbar, somit auch die daraus gewonnenen Helligkeitswerte. — Zur praktischen Verwendung muß aber die benutzte Lichtquelle auf das Licht eines gleichmäßig bewölkten Tages bezogen werden. Die Vergleichslampe befindet sich in einem

[1]) Mikrochemie **13**, 55 (1933); vergl. M. Haitinger, Mikrochemie **9**, 441 (1931). — [2]) König und Dieterici, Ges. Abhandlungen, A. Barth (1903); F. Exner, Wien. Akadber. **1**, IIa, 129 (1920). — [3]) Nach Wellenlänge, relativer Erregung der 3 Grundempfindungen R, G, B und Sättigung.

Zusatzapparat[1]), der an das Objektiv des Zeiss-Stufenphotometers angeschraubt ist. Unter dem freien Objektiv liegt eine Baritweißplatte, die nur vom grauen Himmelslicht getroffen wird. Die Lampe beleuchtet eine andere Baritweißplatte. Durch Vergleich mit der vom grauen Himmel beleuchteten Platte erhält man drei Ablesungen A_L, B_L und C_L, aus denen (s. o.) Farbton und Sättigung der Vergleichslampe berechenbar sind. Die Werte $\varrho = A_L/C_L$ und $\gamma = B_L/C_L$ sind die gefundenen Helligkeitsverhältnisse für Rot und Grün gegenüber blauem Licht[2]). Werden die Ablesungen A und B mit den entsprechenden Werten ϱ und γ multipliziert, so erhält man $A' = A\varrho$, $B' = B\gamma$, $C' = C$, woraus sich die Farborte usw. berechnen lassen, die jetzt wirklich auf Weiß bezogen sind. — Die Fluorescenz wurde durch das Ultraviolett einer Hg-Dampflampe erregt, deren Licht durch 2,5 *mm* starkes Schwarzglas filtriert war. Die geprüften Chemikalien wurden in Pulverform auf Messingschälchen von 20 *mm* Durchmesser und 45° Neigungswinkel gebracht. Das Hg-Lampenlicht fiel von oben auf das Präparat, das Fluorescenzlicht trat horizontal in den Apparat ein. Alle Bestimmungen wurden unter konstanten Bedingungen ausgeführt (Tabellen im Orig.).

W. Kuntara[3]) konstruierte eine Mikro-Doppelchinhydronelektrode, die eine p_H-Bestimmung in einem Flüssigkeitstropfen ermöglicht. Der Apparat besteht aus einem Untersuchungsgefäß mit konischem Boden, in den von der Seite ein flacher Pt-Draht als Elektrode ragt. Auf den Boden läßt man einen Tropfen der Untersuchungslösung fallen und gibt Chinhydron zu. Das Elektrodengefäß zur Aufnahme der Bezugsflüssigkeit von bekanntem p_H-Wert besteht aus Gefäß, Schliffstöpsel und eingeschliffener Pt-Elektrode. Die Spitze des Bezugselektrodengefäßes taucht, ins Untersuchungsgefäß eingeschliffen, in den Flüssigkeitstropfen. Die elektrolytische Leitung zwischen den beiden Elektrodengefäßen erfolgt nur durch den mit KCl-Lösung benetzten Schliffstöpsel[4]).

Zur Schmelzpunktsbestimmung von Kryställchen flüchtiger Substanzen bringen H. Schmalfuß, Helene Barthmeyer und H. Schaake[5]) eine Krystallmenge von ¼-Stecknadelkopfgröße an die Mündung einer auf 0,03—0,04 *cm* Durchmesser ausgezogenen Strecke eines Glasrohres von 0,6 *cm* Durchmesser und ziehen sie durch Zuschmelzen des weiteren Teils, Evakuieren unter Eintauchen in ein Glycerinbad (170°) in die Mitte der Capillare, wodurch auch eine gewisse Reinigung erzielt wird. 0,5 *cm* links und rechts vom Krystallgürtel wird die Capillare zugeschmolzen. — Liegt eine verunreinigte Substanz vor, so nimmt man die doppelte Menge, treibt nur einen Teil davon in die Höhe und mißt die Zeit mit der Stoppuhr, desgleichen beim reinen Vergleichsstoff. Für den Mischschmelzpunkt werden gleiche Teile des bekannten und des unbekannten Körpers nur in der für eine Bestimmung nötigen Menge vermischt. — Bestimmung: Drei Röhrchen, a) mit fraglichem

[1]) M. Haitinger, a. a. O. — [2]) Für jede neue Lampe zu bestimmen und zeitweise nachzuprüfen. — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **204**, 54 (1932). — [4]) Erzeugt von Hans Stepan, Wien IX, Van Swietengasse 1. — [5]) Mikrochemie **11**, 6 (1932).

Körper, b) mit Vergleichskörper, c) mit dem Gemisch beider, werden gemeinsam an einem ihrer Enden ans Ende eines Glasstäbchens von 0,1 *cm* Durchmesser angeschmolzen,das mit Gummiring an einem Thermometer I befestigt wird. Die Röhrchen sind einem vorderen Beobachter, die Skalen dieses und eines zweiten Thermometers einem seitlichen zugekehrt. Die Krystalle liegen vor der Mitte der Kugel des Thermometers I. Neben Thermometer I ist im gleichen Kork das Thermometer II befestigt, dessen Kugel beim Schmelzen in der Mitte des Hg-Fadens des ersten liegen soll. Bei genauen Messungen stecken beide Thermometer in einem gemeinsamen Glasrohr. Beide Thermometer sind in einem 600 *ccm*-Becherglas angebracht, das 6 *cm* hoch mit Glycerin von 215° gefüllt ist. Thermometer I taucht bis zum Nullpunkt ein. Temperaturzunahme 1° in 10 Sekunden. Mit Glasrührer gleichmäßig und stark rühren. Schmelzpunktsbeobachtung durch Lupe oder binokulares Mikroskop.

Der Apparat zur Mikroschmelzpunktsbestimmung von P. N. Schürhoff[1]) besteht aus einer Asbestplatte mit Beobachtungsloch und daraufliegender Messingplatte mit auf Loch I passender Öffnung, beide auf dem Objekttisch eines Mikroskops. Die Messingplatte ragt über den Objekttischrand. Auf ihr liegt ein kulturfläschchenartiges, mit flüssigem Paraffin gefülltes Heizgefäß, mit einem Tubus für ein Thermometer. Man bringt die Krystalle der Probe unmittelbar auf die Flaschenoberfläche und belegt sie mit einem Deckglas und einem Uhrglas von 3 *cm* Durchmesser. Der überstehende Teil der Messingplatte wird mit einem Bunsenbrenner erwärmt, der 10—15° unter dem erwarteten Schmelzpunkt gelöscht wird. Vergrößerung 70fach. – Zur Mikrosublimation wird das Drogenpulver unmittelbar auf die Oberfläche des Fläschchens gelegt; dann deckt man das Uhrglas, auf Objektträgern ruhend, mit der Hohlseite nach unten darüber. Zum Umsublimieren kehrt man das Uhrglas um und legt ein Deckglas hinein.

Eine Modifikation der von J. B. Niederl[2]) vorgeschlagenen Dampfdichtenbestimmung nach V. Meyer geben S. Lakshminarayan und U. M. Nayak[3]) an (Abb. im Orig.). Der Apparat besteht aus einem Reagensrohr, dessen Schliffstöpsel stabförmig bis nahe an den Boden des verengten, innen mit zwei Glasdornen versehenen Unterendes des Reagensrohres verlängert ist und einen Dorn trägt (Zerbrechvorrichtung). Nahe dem Schliff ist ein Ansatzrohr angeschmolzen, das mit der 5 *ccm* fassenden, in 0,1 *ccm* geteilten Meßröhre winkelig verbunden ist. Die Meßröhre ist mit Schlauch an ein mit Hg gefülltes Niveaurohr angeschlossen. Das Probierglas ist in einem Dampfmantel mit oberer Einströmung befestigt. — Ausführung: Eine Capillare zur Mikro-Flüssigkeitsverbrennung (2—25 *mg* Einwage, höchstens auf 0,01 *mg* genau, entsprechend 2—4 *ccm* Luftverdrängung) wird verschlossen eingeführt. Der Apparat wird in den Dampfmantel gesetzt und erwärmt. Über dem Stöpsel und zwischen Mantel und Meßrohr werden Asbestschirme angebracht. 5 Minuten nach lebhaftem Kochen der Heizflüssigkeit liest

[1]) Arch. der Pharm. **270**, 363 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **77**, 169 (1929). — [3]) Journ. Ind. Chem. Soc. **8**, 599 (1931).

man das erstemal ab. Man zerbricht die Capillare und liest (unter Benutzung des Niveaurohrs) v, b und t zum zweitenmal ab. Für Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt von mehr als 100° nimmt man als Heizflüssigkeit Dekalin. (Fehler für Substanzen bis Molgew. 150 = max. 3%.)

II. Apparative Neuerungen. Der Mikroextraktionsapparat von A. Wasitzky[1]) ist im wesentlichen ein verkleinerter Soxhletapparat, der in seiner einfacheren Ausführung aus einem Extraktionsgefäßchen mit Heberrohr besteht, das in der Einschnürung eines größeren Reagensglases ruht. In letzterem ist ein unten zugespitztes Reagensglas als Kühler mit Gummistöpsel oder besser in Form eines gläsernen Kühlkörpers befestigt. Als Vakuumapparat trägt das Mantelprobierglas einen Vakuum- und einen Capillarenansatz. Die Apparate lassen sich auch zur Batterie vereinigen. Man kann Verseifungen direkt im Mantelrohr ausführen; der Apparat ermöglicht u. a. eine Trennung von freiem und gebundenem Cholesterin (Abbildung im Orig.).

Der Mikroextraktionsapparat von G. Gorbach[2]) (Abbildung im Orig.) besteht aus einem Probierglas mit eingeschliffenem Rückflußkühler, der oben mit $CaCl_2$-Rohr, unten mit Kondenswasserableitung versehen ist. Das Kühlerende ist waagrecht abgeschnitten, so daß federnde Metalleinsätze eingeschoben werden können, deren Spitzenrand so gewählt wird, daß die Tröpfchen nicht zusammenlaufen (nach Fuhrmann). Bei Äther fallen die Tröpfchen 15 *mm* tief. Zwei Glashäkchen nahe der unteren Kühlermündung tragen — gut zentriert — an einem Gehänge aus einem von dem Lösungsmittel unangreifbarem Metall — ein Donausches Sinterglastrichterchen[3]). Das Extraktionsmaterial wird in ein Donausches Filterschälchen[3]) eingewogen und auf die Trichterfläche gesetzt. Die Geschwindigkeit des Tropfenfalles aus dem Kühler ist der Tropfgeschwindigkeit des Trichterrohrs anzupassen. — Hefen- und Bakterienmasse[4]) extrahiert man in einem Filterschälchen aus Filtrierpapier, das ins Pt-Schälchen gestellt wird. (Herstellung ähnlich wie Pt-Filterschälchen aus Schleicher & Schüll Nr. 602 oder 598,12 *mm* Durchmesser, 5 *mm* hoch.) In einer Serie erfolgt der nächste Auszug durch bloßes Auswechseln des Papierfilterchens (bei 40° gewichtskonstant). Der Extrakt wird in einem dünnwandigen 3 *ccm*-Kölbchen (mit Pt-Drahthenkel) aufgefangen. Zu Anfang der Extraktion enthält es das Extraktionsmittel. Einwage wenige 0,01 *g*. — Das Extraktionsmittel muß absolut trocken sein und konstant sieden. Man kann auch durch Anschluß einer Pumpe an das $CaCl_2$-Rohr im Vakuum extrahieren. Heizung: Porzellantopf mit eingebauter Glühbirne. Er wird mit Wasserbadringen bis auf 40 *mm* Durchmesser und mit einem Drahtnetz verschlossen. Temperatur konstant auf 60—70°. 30—60 *mg* Substanz müssen ½—2 Stunden extrahiert werden. Trocknen des Kölbchens bei 40° zur Gewichtskonstanz [Wägung mit J. Donaus Mikrowaage[5])].

[1]) Mikrochemie **11**, 1 (1932). — [2]) Mikrochemie **12**, 161 (1933). — Bei P. Haack Wien IX, Garelligasse 4. — [3]) a. a. O. s. S. 354. — [4]) Versuche mit A. Sablatnög. — [5]) Mikrochemie **8**, 257 (1930).

Zur Herstellung einer Einsatznutsche zur Filtration kleiner Substanzmengen drückt E. Eigenberger[1]) die Wand eines Filterröhrchens schwach ein und schiebt 2—3 ineinander geschachtelte Glasrohrstückchen ein, von denen jedes auf einer Einstülpung nahe dem Unterende des Nächstgrößeren ruht. (Das innerste Röhrchen wird von einem Stück Glasstab lose ausgefüllt.) Sie werden am Oberende in gleicher Höhe glattpoliert; ein Filterscheibchen wird dicht aufgedrückt. Gleichzeitig für Druck- und Saugfiltration brauchbar. — Ein Apparat zum Umkrystallisieren geringer Substanzmengen aus Äther besteht aus äußerem Vakuummantel, Kühlmantel für CO_2-Schnee-Äther und Einsatzfilterröhrchen (s. o.) mit oberer, mit Schliffzapfen verschlossener Erweiterung, in der zuerst krystallisiert wird. Nach Heben des Verschlusses läßt sich eine Druckfiltration anschließen (Abbildung im Orig.).

Der Apparat zur Wasserbestimmung in Kohlen und anderen festen Stoffen von F. Vetter[2]) besteht aus einem kurzen Mikroverbrennungsrohr mit Schiffchen. In das weite Ende wird mittels aufgeschliffenen Glasrohrs (durch Preglsche Trockenvorrichtung) Stickstoff eingeleitet; der Schnabel ist mit $CaCl_2$-Rohr verbunden, das, mit N_2 gefüllt, gewogen wird; anschließend Schutzrohr und Mariottesche Flasche. Das Verbrennungsrohr ist in einem Glasmantel eingeschlossen, der im Gegenstrom durch Toluoldampf auf 111° erhitzt wird. — Zur Vakuumtrocknung ist am Schnabelende des Apparats eine Pumpe angeschlossen, das Schliffende ist capillar. — Die Stromgeschwindigkeit für beide Apparaturen ist 3—4 *ccm*/Min.

A. Rieche[3]) verlegte den Syphonverschluß seines Molekulargewichtsapparates[4]) höher und gestaltete den „Innenring" zu einem unten geschlossenen, seitlich durchlöcherten Becherchen um (Abbildung im Orig.). Das neue Modell, dessen Paraffinbad mit Mikrobrenner auf 0,5° konstant erhalten wird, zeigt nach 25—30 Minuten sehr konstanten Siedepunkt. Chlorbenzol wird als Lösungsmittel empfohlen (K = 4370). Die Badtemperatur liegt am besten 25—40° über dem Siedepunkt des Lösungsmittels. Das Siedegefäß wird nur bis zur stärksten Rundung eingetaucht; der Apparat wird in Zellstoffwatte gehüllt. Die Düse soll stoßweise rasch hintereinander spritzen. Bei so starkem Sieden, daß das Siedegefäß fast leer wird, ist die Bestimmung bei niedrigerer Badtemperatur zu wiederholen. Ein Substanzeinwurf genügt. Kleine Einwagen! — Der Verfasser gibt auch eine Vorschrift zur Einstellung des kleinen Beckmann-Thermometers.

Pyrex- und anderes Borosilicatglas ist nach Warren M. Sperry[5]) zur gravimetrischen Mikroanalyse schlecht geeignet, da es elektrische Ladungen zäh festhält.

M. N. Gavrilesco[6]) gibt eine Abheberungsvorrichtung an (Abbildung im Orig.), die aus Capillarpipette mit Hahn, anschließender

[1]) Mikrochemie **10**, 57 (1931). — [2]) Mikrochemie **10**, 407 (1932). — [3]) Mikrochemie **12**, 129 (1933). (Erzeuger: Dr. Siebert & Kühn, Kassel.) [4]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 421 (1928); **75**, 398 (1928). — [5]) Mikrochemie **12**, 151 (1933). — [6]) Bull. de la soc. de chim. biol. **13**, 110 (1931); durch Ann. Chim. anal. appl. **13**, 299 (1931).

geteilter Bürette mit Dreiweghahn und Vakuumanschluß besteht; dadurch wird ruhiges Absaugen gewünschter Mengen zentrifugierter Flüssigkeit aus Zentrifugierröhrchen ermöglicht. Die Höhenlage des Zentrifugierröhrchens läßt sich durch Zahntrieb verstellen.

J. F. McClendon[1]) führt die Endbestimmung bei 68 bekannten, meist biochemischen Analysenmethoden (Prinzip und Literatur der Methoden im Orig.) mit dem von ihm angegebenen Mikrocolorimeter der Bausch & Lomb Optical Co., Rochester, U.S.A. aus.

III. Angewandte Methoden. Mineralanalyse: F. Hecht und W. Reich-Rohrwig[2]) berichten wieder über quantitative Mikro-Gesamtanalysen von Uraniniten. Im wesentlichen wurde nach F. Hecht[3]) gearbeitet, mit folgenden Modifikationen: In den vereinigten, U-, Ca- und Mg-haltigen Filtraten von der 3maligen Hydroxylamin-NH_3-Fällung werden geringe Fe-, Al- und Th-Reste nach Eindampfen mit HNO_3 neuerlich mit Hydroxylamin gefällt. Dieses wird zerstört. Das Magnesium kann auch als Mg-Oxin bestimmt werden[4]). Das Thorium wird durch 2malige Fällung mit $NH_4NO_3 + H_2O_2$ von den seltenen Erden getrennt. Da Ti und Zr nicht vorhanden sind, werden nur Fe und Al getrennt (durch Mikrotitration mit $KMnO_4$ oder durch FeS-Fällung in ammoniakalischer, weinsäurehaltiger Lösung). Manchmal wurde die Fällung von Th als Subphosphat ausgeführt. Die Verfasser finden sie weniger exakt als die Peroxydhydratfällung (s. o.). — Die Bestimmung des Verhältnisses UO_2/UO_3 wurde durch Aufschluß von 4 bis 6 *mg* der Uraninitprobe in CO_2-Atmosphäre mit H_2SO_4 (1:6) im Mikrobombenofen bei 175° und nachherige Titration mit 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung ausgeführt[5]). — Die Bestimmung des Gesamtschwefels erfolgt durch Aufschluß des Minerals mit ungefähr der 10fachen Menge $Na_2CO_3 + NaNO_3$ (3:2) im Porzellantiegel im elektrischen Ofen. Nach Behandeln der Schmelze mit Wasser wird abfiltriert, mit 1%iger Na_2CO_3-Lösung gewaschen, die sich über das Filtrat schichtet. (Durchmischen vermeiden!) Filtrat und Waschwasser werden durch vorsichtiges Überleiten von HCl-Gas angesäuert, wodurch die Lösung ohne Verlust neutralisiert werden kann. (Vorrichtung s. u.). Kieselsäure wird durch Abrauchen mit HCl abgeschieden; im Filtrat fällt man U und Al mit CO_2-freiem Ammoniak, filtriert und fällt die Schwefelsäure nach Ansäuern mit HCl in samt Filter gewogenem Pt-Tiegel heiß mit $BaCl_2$. — Wasserbad nach W. Reich-Rohrwig[6]). Zum Gaseinleiten dient ein halbkugeliges Uhrglas mit in der Mitte eingeschmolzener Capillare. Die Gasüberleitungscapillare ist ähnlich. Wägegläser und Spritzflaschen werden nur mit aufgeschliffenem Verschluß verwendet. Als Absaugvor-

[1]) Sonderabdruck, Tôhoku-Universität (1932); Einzelheiten der Methoden in J. F. McClendon, „Chemistry in Biology and Medicine", bei Pearl Olson, 212 Millard Hall, Minneapolis, U.S.A. — [2]) Mikrochemie **12**, 281 (1933); siehe auch Mikrochemie **10**, 45 (1931). — [3]) Mikrochemie **12**, 193 (1933); vergl. diese Ztschrft. **94**, 142 (1933). — [4]) R. Strebinger und W. Reif, Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 319 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 352 (1930). — [5]) Mit H. Krafft-Ebing, später veröffentlicht. — [6]) Mikrochemie **12**, 189 (1933); vergl. diese Ztschrft. **95**, 160 (1933).

richtung dient eine von R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig abgeänderte Donausche Absaugglocke[1]) [s. Abbildungen im Orig.[2])].

Wasser: C. Urbach[3]) setzte die stufenphotometrische Bestimmung kleiner Salpetersäuremengen im Trink- und Nutzwasser mit Brucin-Schwefelsäure an Stelle der colorimetrischen und war bestrebt, sie so zu vereinfachen, daß auch ungeübte Laboranten sie ausführen können. Auch eine Vergleichslösung wird überflüssig. Das gilt auch für seine weiter unten angeführten Arbeiten. — Mittels eines Violettfilters S 43 wurden Eichkurven ausgearbeitet, worin die direkten Ablesewerte der Durchlässigkeitsprozente von mit Brucin gefärbten KNO_3-Lösungen steigenden Gehaltes aufgetragen sind. Daraus wurden Tabellen berechnet, die ohne Umrechnung die A *mg* N_2O_5 ergeben, die jedem Ablesewert D an der Trommel zugeordnet sind. Störende Ferrosalze, daneben die meist geringen Nitritmengen und organischen Stoffe, sind, wie folgt, zu oxydieren: 100 *ccm* Wasser werden in einem gut gereinigten Erlenmeyerkolben mit 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Darauf wird die Probe tropfenweise mit einer 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung bis zur Rosafärbung versetzt, 10 Minuten aufgekocht und mit 0,01 n-Oxalsäure bis zur Entfärbung titriert. Die Lösung wird in einem Meßkolben auf 100 *ccm* aufgefüllt; davon wird eine Probe zur Analyse entnommen. — Soll die salpetrige Säure gesondert bestimmt werden (meist unnötig), so wird sie wie oben oxydiert, nach C. Urbach[4]) bestimmt und — nach Umrechnung mit F = 1,42 in äquivalente Salpetersäure — von der gefundenen Salpetersäure abgezogen. — Sind die störenden Chloride[5]) in Mengen von über 0,4 *g* NaCl/*l* vorhanden, so verwendet man nur 5 statt 10 *ccm* Wasser (Resultat entsprechend umrechnen) oder man fällt die Chloride mit Ag_2SO_4, füllt das Filtrat auf, färbt, photometriert und berechnet das Resultat entsprechend der Verdünnung. — Reagenzien: 1. H_2SO_4, chemisch rein „Garantieschein" (D 1,84) (auf HNO_3-Freiheit geprüft). 2. Brucinlösung: 0,2 *g* Brucin in 10 *ccm* salpetersäurefreier konz. Schwefelsäure. Höchstens 10 Stunden unverändert haltbar. — Ausführung: 10 *ccm* des zu untersuchenden, fallweise von störenden Verunreinigungen befreiten Wassers werden in einem Meßkolben mit möglichst langem Hals mit 1 *ccm* Brucinlösung und 20 *ccm* HNO_3-freier Schwefelsäure vermischt und, gut verschlossen, geschüttelt, bis das Gemisch gelb wird. Die Schwefelsäure wird unter Umschütteln tropfenweise aus einer Bürette zugesetzt. Man läßt 15 Minuten stehen und kühlt unter der Wasserleitung. Die Messung muß binnen 80 Minuten nach Zusatz der Schwefelsäure beendet sein. Enthält das Wasser mehr als 20 *mg* N_2O_5/l [D[6]) in % < 18,6 bei Schichtdicke 5 *mm*], so werden statt 10 *ccm* nur 5 *ccm* verwendet. Ist D größer als 70%, so wird nochmals mit Schichtdicke 10 *mm* gemessen[7]). Der

[1]) F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 88 (1926); vergl. diese Ztschrft. **94**, 141 (1933). — [2]) Apparate bei P. Haack, Wien IX, Garelligasse 4. — [3]) Mikrochemie **10**, 483 (1932). — [4]) Mikrochemie **11**, 37 (1932). — [5]) Vergl. W. Autenrieth und A. Funk, diese Ztschrft. **52**, 137, 155 (1913). — [6]) Durchlässigkeit in %. — [7]) Günstigster Meßbereich zwischen D = 10% und 70%.

erhaltene Wert entspricht in den Eichkurven (Tabellen) einem N_2O_5-Wert je 31 *ccm* Lösung = 1000 *ccm* Wasser. Wurden zur Analyse 5 *ccm* des Wassers verwendet, so ist der gefundene Wert mit 2 zu multiplizieren. Der gefundene N_2O_5-Wert ergibt, mit F = 1,1481 multipliziert, NO_3'. Eine photometrische Untersuchung mit mehrfacher Kontrolle erfordert 3 Minuten.

C. Urbach[1]) führt die stufenphotometrische Bestimmung der salpetrigen Säure im Wasser auf Grundlage der von W. Autenrieth und A. Funk[2]) empfohlenen colorimetrischen Bestimmung mit E. Rieglers Naphtholreagens[3]) aus. Wie in der vorigen Arbeit wurden Eichkurven aufgenommen und daraus Tabellen berechnet, welche die den Trommelwerten zugeordneten Werte von *mg* N_2O_3 je 1 *l* Wasser abzulesen gestatten. — Reagenzien: 1. Naphtholreagens: 2 *g* reines 1,4-Na-Naphthionat und 1 *g* β-Naphthol werden mit 200 *ccm* Wasser kräftig geschüttelt; dann wird filtriert und das farblose Filtrat in dunkeln Flaschen aufbewahrt. (Lange unverändert haltbar.) 2. Konz. HCl p. a. (D 1,19). 3. Ammoniak p. a., (D 0,903). — Ausführung: 10 *ccm* des Probewassers werden mit 0,5 *ccm* Naphtholreagens sowie mit 1—2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt, umgeschüttelt, mit 0,5 *ccm* konz. NH_3 versetzt und nochmals geschüttelt. Die rotgefärbte, klare Flüssigkeit wird bei einer Schichtdicke von 20 *mm* gegen optisch reines Wasser unter Vorschaltung des Filters S 50, bezw. S 53 photometriert. Ist die erhaltene Färbung zu lebhaft, so arbeitet man mit entsprechend kleinerer Schichtdicke und rechnet das Resultat um, bezw. verwendet zur Untersuchung statt 10 nur 5 *ccm* Probewasser, verdünnt mit dest. Wasser auf 10 *ccm*, färbt, photometriert und verdoppelt den Eichkurvenwert. Ist die Färbung zu schwach, so mißt man in entsprechend größerer Schichtdicke und dividiert den erhaltenen Wert durch die entsprechende Zahl. Wird die salpetrige Säure als NO_2' ausgedrückt, so multipliziert man den für N_2O_3 gefundenen Wert mit F = 1,2105.

Ammoniakbestimmung[4]): Eichkurven und Tabellen wie vorher (Trommelwerte D gegen *mg* NH_3 in 101 *ccm* Lösung). — Vor der eigentlichen Bestimmung werden die Ca-, Mg- und Fe-Salze entfernt: a) nach E. Frankland und H. E. Armstrong[5]), b) nach L. W. Winkler[6]) oder c) nach W. A. Miller[7]). — ad a) 100 *ccm* des so gereinigten, klaren, alkalisch reagierenden Wassers werden mit 1 *ccm* Neßlerreagens versetzt und geschüttelt; dann wird die eigentliche NH_3-Bestimmung ausgeführt. Sollte das gefällte Carbonatgemisch flockig geblieben sein, filtriert man durch ein Filtrierpapier, das vorher mit warmem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen reiner Na_2CO_3-NaOH-Lösung von NH_4-Salzen befreit

[1]) Mikrochemie **11**, 37 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **52**, 149 (1913). — [3]) Diese Ztschrft. **35**, 677 (1896); **36**, 377 (1897). — [4]) C. Urbach, Mikrochemie **11**, 37 (1932). — [5]) Journ. of Chem. Soc. [2] **6**, 77 (1868); vergl. diese Ztschrft. **8**, 485 (1869), bezw. **7**, 479 (1868); vergl. H. Klut, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle 3. Aufl., S. 47 (1916). — [6]) Chem. Ztg. **23**, 454, 541 (1899); vergl. G. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 5. Aufl., I, S. 802 (1904) — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **4**, 459 (1865).

worden ist. — Bestimmung: Die vorbehandelte Probe wird mit 1 *ccm* Neßlerreagens[1]) versetzt, in eine 30 *mm*-Küvette gebracht und unter Vorschaltung des Filters S 43 gegen dieselbe Menge einer Vergleichslösung [1000 *ccm* nach F. P. Treadwell[2]) destilliertes Wasser und 1 *ccm* Neßlerreagens] frühestens 5 Minuten nach der Färbung photometriert, wobei streng darauf zu achten ist, daß die zu messende Flüssigkeit sowie die Vergleichslösung nicht länger als 20 Minuten in der Küvette bleiben. Will man die Messung wiederholen, so müssen Probe und Vergleichslösung aus licht- und luftgeschütztem Vorrat neu eingefüllt werden. Dem erhaltenen Ablesewert entspricht in den Eichkurven, bezw. Tabellen der NH_3-Wert in *mg*/101 *ccm* Lösung: Wurden z. B. nach Frankland-Armstrong 99 *ccm* des Probewassers verwendet, so entspricht der erhaltene Wert dem NH_3-Gehalt in 99 *ccm* Wasser. Wurde nach Winkler gearbeitet, so entspricht der erhaltene Wert dem NH_3-Gehalt in 98 *ccm* Wasser. — Bei $D > 75\%$ mißt man mit Schichtdicke 50 *mm* und rechnet entsprechend um. Bei mehr als 2 *mg* NH_3/l, entsprechend $D < 15\%$, wird weniger von dem zu untersuchenden Wasser verwendet, mit destilliertem, NH_3-freiem Wasser (s. o.) auf das entsprechende Volumen gebracht, gemessen und umgerechnet. Fehlerbreite $\pm 2\%$ bis $\pm 0{,}2\%$.

Schließlich bestimmt C. Urbach[3]) den Phosphor im Wasser stufenphotometrisch in Anlehnung an die colorimetrische Methode von R. D. Bell und E. A. Doisy[4]). Farbfilter S 72, besser S 61. Calcium wird (s. u.) vorher entfernt. Falls Arsen und Kieselsäure nachweisbar sind, entfernt man sie[5]). — Reagenzien: 1. Molybdänsäurelösung; 2. Hydrochinonlösung; 3. Carbonat-Sulfitlösung (alle nach Bell-Doisy); 4. Gesättigte Na-Acetatlösung; 5. Verdünnte Essigsäure; 6. 4%ige NH_4-Oxalatlösung. — Ausführung: 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers[6]) werden mit 2—3 *ccm* der gesättigten Na-Acetatlösung und der verdünnten Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Das Calcium fällt man mit geringem Überschuß der Ammonoxalatlösung in der Hitze, filtriert und wäscht mit warmem Wasser. Das Filtrat wird auf 15 *ccm* eingeengt, in ein Hartglasreagensrohr gebracht und mit 6—8 Tropfen konz. Schwefelsäure, 1 *ccm* konz. Salpetersäure und einem Quarzkörnchen versetzt. Man erhitzt vorsichtig, solange noch braune Dämpfe entweichen, aber nicht länger, als bis die rückdestillierten Säuretropfen farblos sind. Keinesfalls eintrocknen lassen. Man bringt das Gemisch in einen 100 *ccm*-Meßkolben, spült mit 10—20 *ccm* dest. Wasser nach und versetzt mit 5 *ccm* Molybdänsäure und 5 *ccm* Hydrochinonlösung. Nach 5 Minuten setzt man 25 *ccm* Carbonat-Sulfitlösung zu, füllt zur Marke auf, mischt und photometriert. Bei Schichtdicke 5 *mm* wird S 72 gegen optisch reines Wasser vorgeschaltet, bei Schichtdicke 10 *mm* S 61.

---

[1]) Vorschrift zur Bereitung im Original. — [2]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie I, 14. Aufl., S. 73 (1930). — [3]) Mikrochemie **13**, 31 (1933). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **44**, 55 (1920); vergl. diese Ztschrft. **70**, 92 (1927). — [5]) Nach Methoden, deren Veröffentlichung der Verfasser ankündigt. — [6]) Bei zu schwacher Färbung mehr Wasser. Geänderten Ansatz bei der Berechnung berücksichtigen.

Innerhalb 30 Minuten messen. Die Lösung darf der Photometerlampe nicht länger als 2 Minuten ausgesetzt werden. Sonnenlicht und Temperaturerhöhung vermeiden. Aus den Eichkurven ergibt sich der P-Gehalt in 10 *ccm* Wasser. Bei geringerer Farbintensität mit größerer Schichtdicke messen (z. B. 30 *mm*) oder mehr Wasser verwenden. Eichtabellen (s. vorige Arbeiten) für 5, bezw. 30 *mm* mit S 72 und für 10, bezw. 30 *mm* mit S 61 im Original.

P. L. Kirk und E. G. Moberg[1]) geben eine Modifikation der Mikro-Ca-Bestimmung von P. L. Kirk und C. L. A. Schmidt[2]), auf Meerwasser angewendet, an. Die Apparatur besteht aus einer Batterie von Saugkolben mit gemeinsamem Vakuumanschluß, die Mikrofilter [Kirk-Schmidt, a. a. O.[3])] tragen. Eine Hebervorrichtung zur Füllung der Halbmikrobürette wird angegeben. — Reagenzien: 1. $KMnO_4$-Lösung, etwa 0,06 n, 2 *g* zum *l*. 2. 4%ige Ammonoxalat-Lösung. 3. Salzsäure (1:3). 4. Etwa 2 n-Ammoniak in Spritzflasche. 5. Etwa 2 n-Schwefelsäure ebenso. 6. Ammoniak (etwa 1:6), mit Ca-Oxalat gesättigt, vor Gebrauch filtriert. 7. Bromkresolpurpur, 0,5%ige Lösung. 8. Asbest, mit verd. Schwefelsäure und verd. $KMnO_4$-Lösung gereinigt. — Ausführung: 25 *ccm* Meerwasser werden in ein 150 *ccm*-Becherglas pipettiert und mit ungefähr 10 *ccm* Salzsäure, 20 *ccm* Ammonoxalat-Lösung und 1 Tropfen Bromkresolpurpur-Lösung versetzt. Man erhitzt auf einer Heizplatte. Sobald Dampf aufsteigt, fügt man unter Rühren langsam 2 n-Ammoniak zu. Die in der Kälte schwach purpurne Lösung wird auf 4 Stunden beiseite gestellt und durch ein Mikrofilter (s. o.) bei schwachem Vakuum filtriert. Die Niederschlagsreste werden mit dem Ca-Oxalat-gesättigten Ammoniak abgespült; Filterschicht und -scheibe werden ins Becherglas gebracht, Filter- und Becherglaswände mit der heißen 2 n-H_2SO_4 gewaschen und mit destilliertem Wasser nachgespült. Man wiederholt Fällung und Auflösung (diesmal Becherglas 3mal, Filter 2mal waschen!) und titriert bei 70° mit $KMnO_4$ bis zur bleibenden ersten Rosafärbung. Genauigkeit minimal 0,5%.

Die von Hans Müller[4]) empfohlene Bestimmung von Ferro- und Gesamteisen in natürlichen Wässern mit α-α'-Dipyridyl beruht auf den Arbeiten von F. Feigl und H. Hamburg[5]), bezw. F. Feigl, P. Krumholz und H. Hamburg[6]). Erfassungsgrenze: 0,1 γ Fe in 8 *ccm*. — Reagenzien: 1%ige Lösung von α-α'-Dipyridyl in 0,1 n-HCl; 0,1 n-HCl; festes Natriumsulfit, kryst., p. a. und 10%ige Lösung davon; HCl (1:1); Eisenstammlösung: 0,4318 *g* Ferriammoniumsulfat (oder 0,4507 *g* Ferrikaliumsulfat), unter Zusatz von 10 *ccm* konz. HCl zum *l*; davon Verdünnung 1: 160 *ccm* Stammlösung unter Zusatz von 2 *ccm* 5%iger $HgCl_2$-Lösung zum *l* (1 *ccm* enthält 8 γ Fe); Verdünnung 2: 10fache Verdünnung von 1. — Vergleichsgefäße[7]): Röhrchen von 140 *mm* Länge, 10 *mm* l.W.,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 95 (1933). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **83**, 311 (1929). — [3]) Hergestellt von der Central Scientific Co., Chicago (Illinois). — [4]) Mikrochemie **12**, 307 (1933). — [5]) Diese Ztschrft. **86**, 7 (1931). — [6]) Diese Ztschrft. **90**, 199 (1932). — [7]) Bei P. Haack, Wien IX, Garelligasse 4.

aus farblosem, nicht Jenaer Glas und eingeschliffenem Stopfen. Die Röhrchen tragen eine 10 *ccm*-Ringmarke („Inhaltsmarke") und in der Höhe der tiefsten Ringmarke einer größeren Anzahl Vergleichsröhrchen eine Strichmarke, die über alle Röhrchen in gleicher Höhe gezogen ist („Schichtmarke"). Zur Dauervergleichsreihe benutzt man beiderseits verschlossene Gefäße gleicher Dimension, mit seitlicher Öffnung von rund 2 *mm* Durchmesser etwa 10 *mm* unterhalb der Deckfläche. Nach dem Einfüllen der Dauerlösung wird die Öffnung mit Kautschukring verschlossen. — Herstellung der Dauerreihe: Man mißt von der zweiten Verdünnung ein: 0, 0,2, 0,9, 1,6, ... 5,1, 5,8 *ccm*; von der ersten Verdünnung: 0,65, 0,72, ... 0,93, 1,00 *ccm*. Zu jeder Stufe setzt man 2 *ccm* α-α'-Dipyridyl-Lösung. Man spült mit einigen *ccm* Na_2SO_3-Lösung nach, versetzt mit 2 Tropfen Salzsäure (1:1), füllt mit Na_2SO_3-Lösung bis zur Inhaltsmarke auf, mischt, hebert bis zur Schichtmarke ab, setzt 2 Tropfen 5%ige Salzsäure zu, mischt nochmals und verschließt mit Kautschukring. Diese Dauerreihe entspricht den Litergehalten von 0—1 *mg* $Fe^{\cdot\cdot}$. Monatelang haltbar. — A. Ferro-Ion-Bestimmung: Als Schöpfgerät dient die Ruttnersche Schöpfflasche[1]). Eine Anzahl Vergleichsröhrchen wird mit je 2 *ccm* Reagens versetzt und verschlossen an den Ort der Probeentnahme gebracht. Aus der Schöpfflasche läßt man mittels einer Glasspitze in ein mit Reagens beschicktes Vergleichsröhrchen langsam Probewasser bis zur Inhaltsmarke fließen, wobei die Rohrspitze eben in die Flüssigkeit eintauchen soll. Man verschließt, schwenkt einigemal um, läßt 5 Minuten stehen und hebert dann bis zur Schichtmarke ab. Die Rotfärbung hat nach 5 Minuten ihr Maximum erreicht (bleibt monatelang bestehen). Man vergleicht mit der Dauerreihe. Die Störung durch die Eigenfarbe des Wassers wird nach F. Ruttner[2]) folgendermaßen aufgehoben: In je ein Vergleichsröhrchen, das 2 *ccm* 0,1 n-HCl enthält, wird Probewasser bis zur Inhaltsmarke aufgefüllt. Man schwenkt um und hebert bis zur Schichtmarke ab. (Der Markenabstand im Vorschaltröhrchen soll ungefähr gleich dem des Vergleichsröhrchens sein.) Das Vorschaltröhrchen wird nun in ein Vergleichsgestell[3]) über das Dauerröhrchen gestellt, während vor das Proberöhrchen ein solches mit destilliertem Wasser geschaltet wird. In der Durchsicht gegen eine Milchglasplatte zeigt sich nun bei Wahl des geeigneten Dauerröhrchens in beiden Röhrchenpaaren die gleiche optische Summe von Reaktions- und Eigenfarbe. Bei Verwendung von 8 *ccm* Probewasser ist die Schätzung bis auf 0,2 *ccm* von Verdünnung 2, entsprechend 0,02 *mg* Fe/*l* möglich. — B. Die Gesamteisenbestimmung läßt sich in demselben Reaktionsgefäß wie A ausführen. Nach Beendigung der Ferrobestimmung fügt man zu jedem Röhrchen einige Krystalle Na_2SO_3[4]) und 2 Tropfen Salzsäure (1:1) und schüttelt. Vor dem Farbvergleich mit der Dauerreihe beschickt man auch die Vorschaltröhrchen in der gleichen

---

[1]) F. Ruttner, E. Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IX, 2. Teil, 1. Hälfte, S. 523/24. — Erzeuger W. Schweder, Kiel. — [2]) Arch. f. Hydrobiol., Suppl.-Band VIII (Trop. Binnengewässer) S. 205. — [3]) Siehe Ruttner, a. a. O. — [4]) Sie verändern den Farbton der Lösung nicht merklich.

Weise mit Na_2SO_3 und HCl. Farbvergleich wie bei A. Sollte die Färbung stärker sein als die des höchsten Gehaltes der Dauerreihe, so verdünnt man in einem Meßkolben und vergleicht in einem Röhrchen nach Auffüllen bis zur Schichtmarke neuerlich gegen die Dauerreihe. Bei der Ausrechnung muß das geänderte Verhältnis von Reagens (2 *ccm*) und verdünnter Probe berücksichtigt werden. Eine Herstellung konzentrierterer Vergleichslösungen ist wegen ungenauen Farbvergleichs nicht ratsam.

Colorimetrische Jodbestimmungen mittels $CHCl_3$, HCl und $NaNO_2$ in verdünnten Salzlösungen (Bohrwässern usw.) haben K. L. Maljaroff und W. B. Matskiewitsch[1]) ausgeführt. In Proben, die 10, 20 oder 40 *mg* Jod (als KJ) im *l* enthielten, ergab sich, daß Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$ in Konzentrationen bis zu 200 *g/l* den Verteilungskoeffizienten des Jods nicht beeinflussen; dagegen stört NaCl bei Gehalten über 15 *g*, $CaCl_2$ bei mehr als 12,5 *g*, $MgCl_2$ bei mehr als 10 *g/l*. Diese Störung wurde bis zu Salzgehalten von 35% experimentell ermittelt. Unter Benutzung des Diagramms im Original lassen sich die wahren Jodwerte bis zu einem Salzgehalt von 200‰ ermitteln, besser durch folgende empirische Formeln:

$$\text{Für NaCl: } x = \frac{100a}{104{,}05 - 0{,}270b}; \quad \text{für } CaCl_2\text{: } x = \frac{100a}{104{,}65 - 0{,}373b};$$

$$\text{für } MgCl_2\text{: } x = \frac{100a}{105{,}26 - 0{,}526b}.$$

x = gesuchter Jodgehalt in *mg/l*, a = gefundener Jodgehalt in *mg/l*, b = Salzgehalt der Probelösung in *g/l*. (Gültig für Salzgehalte bis zu 200 *g* Neutralsalzen und Jodgehalt von max. 40 *mg/l*.) Bromide unter 1,5 *g/l* stören nicht[2]).

Über mikroanalytische Bilduntersuchung berichtet H. Hetterich[3]) in drei Arbeiten. In der ersten gibt er einen allgemeinen Gang der Pigmentuntersuchung von Gemälden an: Einige Körnchen der in 0,1 *mm* Schichtdicke abgenommenen Substanz werden auf dem Objektträger in auf- und durchfallendem (oder auch polarisiertem) Licht betrachtet. Nach Anheften der Teilchen mit Kanadabalsam oder konz. Rohrzuckerlösung auf den Objektträger können etwaige Schichten mittels Präpariernadel getrennt werden. Zur Entfernung des Bindemittels werden die Teilchen wiederholt auf dem Hohlschliffobjektträger mit verschiedenen Lösungsmitteln digeriert (manchmal auf dem Wasserbadaufsatz). Die Lösung wird mit Capillare abgesaugt. — Mischungen werden mit glycerinierter Präpariernadel in bekannter Weise gemustert. — Lösungsversuche: Einige Substanzkörnchen werden an drei oder vier Stellen des Objektträgers mit Lösungsmitteln (Capillare) versetzt, zuerst in der Kälte, dann in der Wärme. Mit den gelösten Anteilen werden Krystallfällungen oder Tüpfelreaktionen ausgeführt; das Ungelöste wird mit anderen Lösungsmitteln behandelt oder in kleinen Pt-Tiegeln aufgeschlossen.

[1]) Mikrochemie **13**, 85 (1933). — [2]) Bezügl. der Mikrojodbestimmung im Wasser, in Salzen, Salzgemischen und im Boden s. den Bericht über die Arbeit von J. F. Reith in der Fortsetzung dieses Berichts, Abschnitt IV, 3b. — [3]) Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 152 (1930).

Auch Glühversuche auf dem Pt-Blech unter mikroskopischer Kontrolle. Größere Substanzmengen können im Spitzröhrchen verarbeitet werden. — U. a. wird F. Feigls Gasentwicklungsapparat[1]) zum CO_2-Nachweis benutzt. Kupfer wird katalytisch nach Fr. L. Hahn und G. Leimbach[2]) nachgewiesen, Blei als PbJ_2 oder Tripelnitrit, Kieselsäure in Ocker nach F. Oberhauser und J. Schormüller[3]), Kobalt mit Nitroso-β-Naphthol[4]).

Die zweite Arbeit[5]) enthält einen Gang zur orientierenden Bindemitteluntersuchung: Zuerst wird die Aufteilung in stickstoffhaltige und stickstofffreie Bindemittel durch F. Emichs N-Nachweis[6]) vorgenommen. Bei N-haltigen Bindemitteln ist Schwefel nach E. Grünsteidl[7]) und — vor allem bei Casein — nach F. Feigls Jodazidmethode[8]) nachzuweisen. P (zum Caseinnachweis) wird, nach H_2SO_4-H_2O_2-Oxydation[9]), durch Molybdän-Benzidinblau nach F. Feigl[10]) nachgewiesen. Um Störung dieser Reaktion durch Kieselsäure (Wandgemälde) vorzubeugen, setzt man nach F. Feigl[11]) Weinsäure zu. — Von der N-freien Gruppe sind die fetten Öle durch Überführung ihres Glycerins in Acrolein nachweisbar, dessen Dämpfe man a) mit Fuchsin-schwefliger Säure, b) mit wäßriger, schwach essigsaurer Lösung von p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat reagieren läßt. — Die fetten Öle lassen sich auch durch L. Rosenthalers Verseifungsverfahren[12]) nachweisen; Einzelcharakterisierung ist bisher unmöglich. Die beiden Hauptgruppen der Bindemittel werden durch Fällungs- und Farbreaktionen in ihre Einzelglieder aufgeteilt [Biuret- und Xanthoproteinreaktion, Säuregrün, alkalische Jodeosin-Lösung, Millons Reagens, alkoholische Alkannalösung, Gerbsäure, 4%ige Orcin-Salzsäure, Methylviolett sowie verschiedene Lösungsmittel (z. B. Kanadabalsam-) in der Wärme und Kälte]. — In der dritten Arbeit[13]) wird das Pigment vom Bindemittel in folgendem Mikroextraktionsapparat getrennt (Abb. im Original): Kurze Glasröhre, deren einseitig verjüngtes Ende zugeschmolzen ist; sie nimmt das Lösungsmittel auf und paßt in einen Emichschen Wasserbadaufsatz. Kurz oberhalb der Verjüngung ruht auf vier Vorsprüngen ein Siebbehälter von kleinerem Durchmesser als das Extraktionsgefäß. Auf den Glassiebboden legt man ein vorher mit dem Lösungsmittel befeuchtetes Filterchen, darauf die Substanz. Auf das Extraktionsgefäß wird ein Schliffdeckel mit Steigrohr gesetzt. Das Bindemittel sammelt sich im verengten Boden, das Pigment bleibt auf dem Filter. — Alle diese Arbeitsweisen sind durch praktische Beispiele sehr anschaulich erläutert.

---

[1]) F. Feigl und P. Krumholz, Mikrochemie **8**, 131 (1930). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 3070 (1922). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **178**, 381 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 60 (1930). — [4]) F. Feigl, diese Ztschrft. **74**, 380 (1928). — [5]) Mikrochemie **10**, 27 (1931/32). — [6]) Diese Ztschrft. **54**, 489 (1915); F. Emich, Mikrochemisches Praktikum S. 106 (1931). — [7]) Diese Ztschrft. **77**, 283 (1929). — [8]) Diese Ztschrft. **74**, 369 (1928). — [9]) H. Lieb und O. Winterstciner, Mikrochemie **2**, 78 (1924); vergl. diese Ztschrft. **71**, 119 (1927). — [10]) Diese Ztschrft. **61**, 434 (1922); **74**, 387 (1928). — [11]) Diese Ztschrft. **77**, 299 (1929). — [12]) Mikrochemie S. 72 (1930). — [13]) Mikrochemie **10**, 379 (1932).

Agrikultur- und Lebensmittelchemie: Von R. Willstätters Fe-Bestimmung[1]) mittels 40%iger NH_4CNS-Lösung ist die mikrocolorimetrische Eisenbestimmung in Pflanzenaschen von W. Scholz[2]) abgeleitet. — Erfordernisse: 1. Zur Herstellung des Aschenauszugs dient eine eisenfreie Salzsäure, die durch Zutropfen konz. Schwefelsäure (puriss.) in reinste Salzsäure hergestellt wird (Abb. im Original): Um ein zu starkes Zerstäuben beim Zutropfen der Schwefelsäure in die Salzsäure im Entwicklungskolben zu vermeiden, mündet das Tropftrichterrohr in ein geräumiges Reagensglas, über dessen Rand die Schwefelsäure langsam in die Salzsäure fließt. Das Gas passiert eine Waschflasche mit etwas konz. Schwefelsäure und eine mit Glaswolle; das Gas wird unter Eis- oder Wasserkühlung in destilliertem Wasser aufgefangen. Aus 2—2,5 *l* konz. Salzsäure erhält man ungefähr 1,5 *l* Salzsäure (D 1,19). — 2. 40%ige NH_4CNS-Lösung (aus NH_4CNS Kahlbaum p.a. „Garantieschein") jeweils frisch zu bereiten. — 3. Eisenvergleichslösungen, durch Verdünnung einer Standardlösung von Mohrschem Salz, deren Titer nach Zimmermann-Reinhardt bestimmt wird, hergestellt: a enthält in 1 *ccm* 0,1 × F, b: 0,02 × F, c: 0,01 × F *mg* Fe. Sie werden doppelt hergestellt (je 500 *ccm*) und colorimetrisch verglichen, wobei sie nur um $\pm$ 1 *mm* Schichthöhe differieren dürfen. — 4. Zwei Pipetten (0,1 *ccm*, in 0,001 *ccm* geteilt), einige 2 *ccm*-Meßkölbchen. (Selbst eichen!) — 5. Hellige-Mikrocolorimeter, Tauchstäbe 3 *mm* Durchmesser, Gefäß 1 *ccm*. — Zur Bestimmung wird der saure Aschenauszug auf 25 *ccm* aufgefüllt. Man bringt davon 0,05 *ccm* in das eine 2 *ccm*-Kölbchen, fügt 0,05 *ccm* Salzsäure (1 : 1) (eisenfrei) zu und füllt mittels Capillarspitzenrohrs mit 40%iger NH_4CNS-Lösung zur Marke auf. Ins andere Kölbchen, kommen an Stelle der Probelösung 0,05 *ccm* von einer der drei Vergleichslösungen. Man läßt in wärmekonstantem Raum 24 Stunden stehen und colorimetriert im Dunkelraum mit Hilfe einer 100 Watt-Milchglaslampe. (Lösungen suspensions- und luftblasenfrei.) Je fünf Ablesungen. Zulässige Schwankungen $\pm$ 1 *mm*.

Th. von Fellenberg[3]) gibt eine neue Vorschrift für seine mikrochemische Rohfaserbestimmung. Von Weißmehl werden 0,5 *g*, von Vollkornmehl oder Schokolade 0,2 *g*, von Kakao 0,1 *g* in einem großen Reagensglas abgewogen. Man versetzt das Pulver mit einigen Tropfen einer Mischung von 80 Volumteilen Eisessig, 20 Teilen Wasser und 10 Teilen Salpetersäure (D 1,4) und bewirkt durch kräftiges Schütteln eine Benetzung des Pulvers. Dann fügt man 10 *ccm* der obigen Reagensmischung und einige Bimssteinkörnchen zu, kocht vorsichtig auf, spannt das Reagensglas ein, setzt einen Birnenkühler nach v. Fellenberg[4]) auf und erhält die Flüssigkeit mittels eines Mikrobrenners in leichtem Sieden. Bereits nach einigen Minuten hat sich die Flüssigkeit bis auf die Rohfaser geklärt.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 1152 (1920); vergl. diese Ztschrft. **62**, 368 (1923). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **26**, 212 (1932). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **21**, 385 (1930); vergl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **8**, 9 (1917); **9**, 277 (1918); K. Kürschner und A. Hanak, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **59**, 484 (1930). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **15**, 242 (1924).

Man erhitzt im ganzen 20 Minuten und filtriert durch asbestbedeckte Porzellanfilterplatte (etwa 1 *ccm* Durchmesser) oder Pt-Siebblech. Man wäscht mit einigen *ccm* heißem Reagens, dann mit heißem Wasser nach, hierauf mit etwas Alkohol und mehrmals gründlich mit Äther. Dann wird mit einigen *ccm* heißem Reagens und gründlich mit heißem Wasser bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches gewaschen. Das Filter wird in ein Reagensglas gebracht und die Rohfaser mit Chromsäure verbrannt[1]). Faktor: 1 *ccm* 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung = 0,675 *mg* Cellulose (bezw. 0,704 *mg* Hydrocellulose).

Die Bestimmung der höheren Alkohole nach A. Komarowsky-Th. v. Fellenberg[2]) ändert J. Bürgi[3]), wie folgt, ab: In ein Jenaer Rundkölbchen von 50 *ccm* bringt man 300/a *ccm* Branntwein oder Destillat (a = Alkoholgehalt), fügt 1 Tropfen Schwefelsäure (1:1) zu, läßt 5 Minuten stehen, neutralisiert mit 30%iger Kalilauge (1 Tropfen Phenolphthalein). Dann gibt man 0,2 *ccm* n-$AgNO_3$-Lösung, 0,1 *ccm* Kalilauge und 5—6 *ccm* Wasser zu. Nach Bimssteinzusatz verbindet man das Kölbchen mit einem kombinierten Rückfluß- und Destillationskühler (Abb. im Original). Das Seitenröhrchen des Rückflußkühlers trägt ein Schlauchstück mit Quetschhahn. Nachdem der Mantel dieses Kühlers mit Wasser gefüllt ist, erhitzt man das Kölbchen mit Mikrobrenner bis zum Sieden, verkleinert die Flamme so, daß sie etwa 8 *cm* vom Kölbchenboden entfernt ist, und hält 10 Minuten in ruhigem Sieden. Dann läßt man das Kühlwasser ablaufen, vergrößert die Flamme schwach und destilliert in ein 10 *ccm*-Cylinderchen 9 *ccm* ab (10—12 Minuten). Zur Marke auffüllen, mischen. Vom Destillat bringt man 0,5 *ccm* so in ein Reagensglas, daß die Pipettenspitze fast den Boden berührt. Der Typ wird in gleicher Weise angesetzt. Man bringt in jedes Gläschen 0,25 *ccm* 1%ige Salicylaldehydlösung und 0,25 *ccm* Wasser, läßt in die schräg gestellten Gläschen 2 *ccm* konz. Schwefelsäure fließen, schüttelt und stellt sie auf 5 Minuten in ein siedendes Wasserbad. Nach Abkühlen gibt man je 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zu, mischt und bringt einen Teil der Mischung in die graduierten Kugelröhrchen des Fellenbergschen Mikrocolorimeters oder in die Gefäße eines anderen Colorimeters. P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

IV. Spezielle analytische Methoden.

3. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

W. Dehio.

Farbenreaktionen pharmazeutischer Präparate. Über Farbenreaktionen des Adrenalins und Tyrosins und ihnen nahestehender

---

[1]) Vergl. Th. v. Fellenberg u. Paula Honegger, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **19**, 53 (1928); vergl. diese Ztschrft. **77**, 232 (1929). — [2]) Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., S. 330 (1917); Th. v. Fellenberg, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **1**, 348 (1910); **20**, 16 (1929); **14**, 177 (1923); **19**, 243 (1928); vergl. diese Ztschrft. **50**, 521 (1911); **65**, 476 (1924/25); **79**, 233 (1930). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **23**, 94 (1932).

Stoffe (s. unten), die auch zur colorimetrischen Bestimmung derselben herangezogen werden können, berichtet B. Kisch[1]). Die Reaktionen beruhen auf der Einwirkung von Nitrit in salzsaurer Lösung, welche Reaktion schon N. C. Borberg[2]), allerdings in essigsaurer Lösung, für Adrenalin beschrieben hat.

Die Empfindlichkeit der Nitritreaktion beträgt für Adrenalin 1:2000000; die Reaktion bei Tyrosin tritt in einer Verdünnung von 1:30000 deutlich ein, sie ist auch bei 1:40000 eben noch erkennbar. Da die dabei auftretenden Färbungen lange bestehen bleiben, so dürfte die Reaktion sich auch zu colorimetrischen Bestimmungen verwenden lassen. Die Ausführung der qualitativen Probe geschieht am besten in der Weise, daß man zu 4,5 *ccm* der zu prüfenden neutralen Lösung 0,5 *ccm* einer 0,02 n-Salzsäure und 0,2 *ccm* einer 1%igen Natrium- oder Kaliumnitritlösung zufügt und die Mischung 10 Minuten lang in ein siedendes Wasserbad stellt. Bei sehr verdünnten Adrenalinlösungen wendet man besser ein Wasserbad von 65—70° an. Adrenalin gibt dabei je nach der Konzentration eine rosa bis rubinrote Färbung, Tyrosin eine gelbe Färbung, die von Lichtgelb über Rosa in Violett und zuletzt in Grün übergeht. Da bei Tyrosin die Säurekonzentration zur Erzielung einer deutlichen Färbung nicht ohne Bedeutung ist, so gibt Kisch eine genauere Arbeitsweise an, wobei zu 4,5 *ccm* der zu prüfenden Lösung 0,5 *ccm* einer 0,04 n- oder 0,02 n-Salzsäure zugesetzt werden, und darauf wieder 0,2 *ccm* der Nitritlösung, worauf die Mischung, nach der Erwärmung im Wasserbad, mit 0,5 *ccm* Amylalkohol kräftig ausgeschüttelt wird. Hierbei geht die violette Färbung in den Amylalkohol über. Andere Stoffe wie Tyramin, Hordenin und Tryptophan geben keine ähnlichen Reaktionen.

Bei diesen Reaktionen konnte Kisch noch eine interessante Erscheinung beobachten, die er als „Laugeneffekt" bezeichnet. Versetzt man nämlich von zwei in gleicher Weise behandelten Lösungen die eine mit 1 *ccm* 0,02 n-Lauge, so tritt eine Veränderung des Farbtons ein, die nach weiterem Zusatz von 1 *ccm* 0,02 n-Säure wieder in den alten Farbton zurückschlägt. Adrenalin gab zwar keinen solchen „Laugeneffekt", doch konnte die Lauge bei Tyrosin die Empfindlichkeit der Reaktion bedeutend erhöhen, ohne daß dies aber für Tyrosin besonders charakteristisch ist. Der Eintritt des Laugeneffektes steht offenbar im Zusammenhang mit der Stellung der aromatischen OH-Gruppen, was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Laugeneffekt
Stoffe ohne aromatische OH-Gruppe	—
Monooxybenzole	++
o-Dioxybenzole	—
m-Dioxybenzole	+
Hydrochinon	+
Homogentisinsäure	—

[1]) Biochem. Ztschrft. **220**, 358 (1930). — [2]) Skand. Arch. f. Physiol. **27**, 350 (1912); durch Biochem. Ztschrft. **220**, 359 (1930).

Der Arbeit ist eine ausführliche Tabelle der verschiedenen Färbungen beigegeben, die alle dem Adrenalin und Tyrosin nahestehenden Stoffe mit der genannten Nitritprobe und in bezug auf den Laugeneffekt geben.

Gleichfalls über Farbenreaktionen einiger Heilmittel handelt eine Arbeit von J. Sivadjian[1]), nach welcher Uroselectan mit 5%iger Eisenchloridlösung einen gelben Niederschlag gibt, der sich im Überschuß des Reagenses wieder auflöst; mit Wasserstoffsuperoxyd gibt das Präparat beim Erwärmen eine grünlichgelbe Färbung, mit Bromwasser dagegen tritt, ebenfalls beim Erwärmen, eine Blaufärbung ein, die beim Ansäuern unter Bildung eines Niederschlags verschwindet, bei Zugabe von Ammoniak aber wieder erscheint und mit überschüssigem Ammoniak in Blaßrosa übergeht.

Plasmochin gibt, wie schon W. Schulemann, F. Schönhöfer und A. Wingler[2]) angeben, mit Chloranil (Tetrachlorbenzochinon) auch eine Blaufärbung, doch tritt dieselbe auch schon mit dem Chlorhydrat auf, wenn man dasselbe in einer Lösung von Epichlorhydrin mit Chloranil erwärmt, Percain gibt dabei Smaragdgrünfärbung. Brenzcatechin gibt mit der Nitritprobe nach Kisch (s. o.) je nach dem Grad der Erwärmung, eine grüngelbe oder gelbe, oder orange bis braune Färbung, nach Sivadjian gibt es in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Nitroprussidnatrium eine kirschrote Färbung. W. Dehio.

Zur Gerbstoffbestimmung in Drogen haben O. Linde und H. Teufer[3]) von den vielen in der Literatur angegebenen Methoden die am besten erscheinenden nachgeprüft, um ihre Verwendbarkeit für Apothekenlaboratorien festzustellen. Um zu genauen Resultaten zu gelangen, muß vor allem der Gerbstoff dem Untersuchungsmaterial restlos entzogen werden, was meistens durch Perkolation geschieht. Da dieselbe aber langwierig und umständlich ist, so schlagen die Verfasser vor, eine je nach dem mutmaßlichen Gerbstoffgehalt bemessene Menge des feingemahlenen Materials (etwa 8—15 *g*) mit 300 *ccm* Wasser ½ Stunde zu kochen, dann die Flüssigkeit auf ein Filter zu dekantieren und den Rückstand nochmals mit derselben Wassermenge wieder ½ Stunde auszukochen und ebenso auf dasselbe Filter zu geben. Der auf dem Filter gesammelte Rückstand wird dann auf demselben so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Gerbstoffreaktion mehr gibt. Substanzen, wie Catechu und Gambir löst man direkt in heißem Wasser. Das erhaltene Filtrat wird zuletzt auf ein Liter aufgefüllt; dann wird eine aliquote Menge desselben in Arbeit genommen. Alkaloidhaltige Drogen behandelt man zuerst mit Alkalien, um die Verbindung der Alkaloide mit dem Gerbstoff zu zersetzen und letzteren in eine lösliche Verbindung überzuführen, worauf man die Alkaloide durch Ätherausschüttelung entfernt. Nur bei Cortex Granati (Granatrinde) trat eine Zersetzung der

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **13**, 528 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 475 (1931). — [2]) Abhandl. a. d. Gebiet d. Auslandskunde **26**, D. Medizin Bd. 2 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 2193 (1928). — [3]) Pharm. Zentralhalle **70**, 21, 53 (1929).

Gerbstoffe durch Alkali ein, doch erwies sich hier eine derartige Vorbehandlung der Droge als überflüssig.

Von Methoden zur Bestimmung des Gerbstoffs wurden die Fällung mit Zinnchlorür nach H. Risler-Beunat[1]), die Fällung mit Kupferacetatlösung, kombiniert nach der Methode von E. Wolff[2]) und A. Gawalowsky[3]), das Hautpulververfahren und die maßanalytische Bestimmungsmethode mit Kaliumpermanganat ausprobiert, wobei die beiden letzteren ausschieden, da die Hautpulvermethode wohl sehr genau, aber zu umständlich ist, während die Permanganatmethode zu niedrige Werte ergibt und außerdem ihre Werte auch, wie schon W. Eitner[4]) feststellt, sich nicht auf die gravimetrisch erhaltenen umrechnen lassen.

Zur Fällung diente eine Zinnchlorürlösung, die im Liter 8 *g* Zinnchlorür und 2 *g* Chlornatrium enthielt. Aus der Differenz des Gewichtes des Zinntannats und dem des durch Glühen mit Ammonnitrat erhaltenen Stannioxyds wird der Gerbstoffgehalt berechnet. Zur Bestimmung mit Kupferacetat dampft man zur Entfernung der Gallussäure, der Pektinstoffe usw. den in Arbeit genommenen wäßrigen Auszug zuerst auf die Hälfte ein, schüttelt ihn dann mit Äther mehrmals aus und versetzt die noch Äther enthaltende Lösung so lange mit Weingeist, als noch ein Niederschlag entsteht, filtriert, wäscht das Filter mit Weingeist nach und befreit das Filtrat durch Eindampfen vom Äther und Weingeist, worauf man es weiter nach Gawalowsky[3]) behandelt. Die Werte der beiden gravimetrischen Verfahren liegen wohl unter denen des Hautpulververfahrens, dürften sich aber doch ihrer Einfachheit wegen am besten für Apothekenlaboratorien eignen, für genaue Untersuchungen aber ist wohl nur die Hautpulvermethode geeignet. Untersucht wurden nachfolgende Drogen nach den genannten vier Methoden, wobei an Gerbstoff gefunden wurde:

	Zinnchlorür-methode %	Kupferacetat-methode %	Hautpulver-methode %	Maß-analytisch %
Cort. Quercus . .	12,2	11,36	12,93	8,25
Rad. Ratanhiae .	18,03	18,27	18,3	14,17
Rhiz. Tormentillae	18,05	17,05	18,97	15,17
Gallae	66,6	65,87	69,08	61,3
Fol. Uvae ursi .	13,4	16,16	18,34	16,49
Catechu	52,38	51,95	54,0	48,28
Gambir	22,05	42,13	43,05	38,5
Sem. Arecae . .	17,15	16,75	17,73	15,38
Cort. Chinae . .	3,44	3,26	3,48	2,82
Cort. Granati . .	24,04	22,78	23,8	22,35

W. Dehio.

[1]) Diese Ztschrft. **2**, 287 (1863). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **1**, 103 (1862). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **32**, 618 (1893). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **32**, 623 (1893).

Über organotherapeutische Präparate in den Arzneibüchern und ihre Untersuchungsmethoden berichtet K. Neumayer[1]), wobei er zuerst den Begriff des Ausdrucks „Organotherapeutische Präparate" erläutert, den er zum Unterschied von den tierischen Drogen wie z. B. Canthariden, nur auf die aus gewissen Organen selbst (wie Schilddrüsen, Ovarien usw.) bestehenden Präparate beschränkt. Die Arzneibücher der verschiedenen Länder führen nun diese Organpräparate entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Maß an und geben auch demgemäß keine Prüfungsmethoden, mit Ausnahme des D. A. B. VI. Danach ist jedoch nur Thyroidea (Schilddrüse) offizinell, wofür auch eine Bestimmung des Jodgehaltes, Trocken- und Aschenrückstandes und Hinweise für die mikroskopische Untersuchung der Droge gegeben werden. Die letztere hat sich jedoch nach Neumayer als unzulänglich, besonders zur Herstellung dauerhafter Präparate, erwiesen. Er hat gute Präparate und Schnitte herstellen können, wenn er die getrocknete Droge erst 24 Stunden in destilliertem Wasser quellen ließ und dann auf 24 Stunden in die Fixationsflüssigkeit nach Schaffer [2 Teile 80%igen Alkohol + 1 Teil Formol (40%ig)] brachte, von wo sie dann zur Entwässerung in Alkohol und dann in ein Gemisch von gleichen Teilen absolutem Alkohol und Äther gelangten, um darauf in Celloidin eingebettet zu werden. Die pulverisierte Droge wurde ebenso behandelt, doch mußten hier Schnitte von nicht weniger als 8 Mikron Dicke hergestellt werden, um ein Zerreißen zu verhindern, während die Schnittdicke bei den heilen Organen 6 Mikron betrug. Als Färbeverfahren diente die Färbemethode nach van Gieson (Eosin oder Säurefuchsin und Pikrinsäure) und zur Kernfärbung leistete eine Mischung von Hämatoxylin nach Weigert und Hämatoxylin nach Delafield gute Dienste.

Zum qualitativen Jodnachweis in Schilddrüsen wurde mit einer Stärkeaufschwemmung auf ionogenes Jod geprüft, während man zum mikrochemischen Nachweis des organisch gebundenen Jods eine geringe Menge der Droge (mindestens 0,03 *g*) in einen kleinen, 3 *cm* hohen und 1 *cm* breiten Glascylinder gibt, welchen man in eine durchlochte Asbestplatte stellt, so daß derselbe etwa zu $^3/_4$ oben herausragt. Dann stellt man die Platte auf ein geheiztes Wasserbad, so daß der Boden des Cylinders eben das Wasser berührt, gibt 0,5—1,0 *ccm* frisch bereiteter 5%iger Chromschwefelsäure auf die Droge und bedeckt sofort mit einem Deckglas, welches mit einer Stärkeaufschwemmung bestrichen ist. Die Stärkekörner nehmen sehr bald eine rötliche bis blaue Farbe an, die sich schon leicht mit bloßem Auge erkennen läßt, und erscheinen unter dem Mikroskop nach Zusatz von wenig Wasser schön blau gefärbt. Aus der Intensität der Färbung läßt sich auch ein Schluß auf den Jodgehalt der Droge ziehen.

Durch die Herstellung mikroskopischer Schnitte und gefärbter Präparate lassen sich leicht Verfälschungen mit minderwertigen Geweben, wie Muskulatur und Bindegewebe, nachweisen. Außer den genannten

[1]) Arch. der Pharm. **267**, 27 (1929).

Prüfungen müßten auch die Bestimmung gewisser physikalisch-chemischer Konstanten sowie die quantitative Bestimmung der wirksamen Komponenten, wie man sie bei den pflanzlichen Drogen ausführt, ausgearbeitet und von den Arzneibüchern vorgeschrieben werden.

W. Dehio.

Zur quantitativen Fettbestimmung in Drogen schlagen E. Glaser und A. Halberstam[1]) an Stelle der Ätherextraktion die Acidbutyrometrie nach N. Gerber[2]) vor, da bei der Ätherextraktion auch andere Stoffe mit in Lösung gehen können, was hier fortfällt, und die Bestimmung außerdem leicht und schnell auszuführen ist, zumal die nötige Apparatur sich wohl in jedem Laboratorium findet. Zur Ausführung gibt man mittels Pipette 10 *ccm* reiner Schwefelsäure (D 1,810) in ein schräg gehaltenes Butyrometer, so daß der Hals desselben möglichst trocken bleibt, schichtet dann vorsichtig etwas Wasser über die Säure, gibt 0,4—1,0 *g* der möglichst fein pulverisierten und genau abgewogenen Droge zu und ergänzt mit Wasser und 1 *ccm* Amylalkohol auf ein Gesamtvolumen von 22 *ccm*. Nach Verschluß mit guten Gummistopfen schüttelt man gut durch und stellt die Butyrometer in ein Wasserbad von 60—70°, zentrifugiert darauf 10 Minuten und bringt die Butyrometer wieder in das Wasserbad, worauf man schnell die Fettschicht auf $^1/_{10}$ Grad abliest.

Aus dem spezifischen Gewicht der verschiedenen Fette haben die Verfasser Faktoren berechnet, mit deren Hilfe es leicht gelingt, den Prozentgehalt der Fette zu errechnen. So entspricht bei Kakao ein Teilstrich 0,01501, bei Cocosnuß 0,01232, bei Palmkernen 0,01368, bei Muskatnuß 0,0145, bei Senfsamen 0,0225, bei bitteren Mandeln 0,01745, bei süßen Mandeln 0,01329, bei Sojabohnen 0,01655 *g* Fett.

Bei Muskatnuß, Senfsamen und Mandeln sollen nur 8 *ccm* Schwefelsäure und bei Sojabohnen sogar nur 7 *ccm* zugegeben werden, um eine Verschiebung des Drogenpulvers in die Fettschicht zu verhindern.

W. Dehio.

---

[1]) Arch. der Pharm. **267**, 526 (1929). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **34**, 472 (1895).

Über die quantitative Bestimmung einiger Metalle mittels Anthranilsäure.

III. Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Mangans[1]).

Von

H. Funk und M. Demmel.

Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule München.

[Eingegangen am 29. Januar 1934.]

Auch das Mangan läßt sich in Form des anthranilsauren Salzes bequem gravimetrisch und maßanalytisch bestimmen. Allerdings ist das anthranilsaure Mangan wesentlich leichter löslich als die Anthranilate des Zinks, Cadmiums, Kupfers usw. Dementsprechend ist auch die Empfindlichkeit der Fällungsreaktion von Mangan(2)-salz mit Alkalianthranilat geringer und von der Menge des angewendeten Reagenses ziemlich abhängig.

1,25 *mg* Mn in 5 *ccm* Flüssigkeit geben mit 2 *ccm* einer 10%igen Lösung von anthranilsaurem Alkali noch fast sofort einen Niederschlag. 0,165 *mg* Mn in 5 *ccm* geben mit 2 *ccm* des 10%igen Reagenses nach 10 Min. noch eine geringe aber deutliche Trübung. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1:30000.

Das weiße Mangan-Anthranilat besteht aus kleinen sechsseitigen Blättchen, die meist zu Rosetten verwachsen sind, und hat zufolge Analyse die Zusammensetzung $Mn(C_7H_6O_2N)_2$:

Einwage 0,4677 *g*. Gef. $Mn_2P_2O_7$ 0,2040 *g*, entspr. 16,88% Mn.
Einwage 0,4608 *g*. Gef. $Mn_2P_2O_7$ 0,1996 *g*, entspr. 16,76% Mn.
Einwage 0,1771 *g*. Gef. N_2 12,00 *ccm* red., entspr. 8,48% N_2.

Die Theorie erfordert 16,80% Mn und 8,57% N_2.

Ausführung der Manganbestimmung. Um eine möglichst vollständige Fällung des Mangans zu erreichen, muß das Volumen der zu fällenden Lösung verhältnismäßig klein, der Überschuß des Fällungsmittels ziemlich groß sein. Die Lösung soll keine freie Säure enthalten. Größere Mengen freier Säure werden am besten durch Abdampfen entfernt, kleinere neutralisiert[2]). Das Volumen der Lösung soll für 0,1 *g* Mangan etwa 80 *ccm* betragen. Man versetzt in der Kälte mit 60 *ccm* 3%igem Reagens. Für kleinere Mn-Mengen verringert man das Volumen und die Reagensmenge entsprechend. Nach der Fällung läßt man 1 Stunde stehen, filtriert dann durch einen Porzellanfiltertiegel und wäscht mit einer

[1]) I. u. II. Mitteilung: Diese Ztschrft. **91**, 332 (1933) und **93**, 241 (1933).
[2]) Diese Ztschrft. **91**, 334 (1933).

Waschflüssigkeit, die man erhält, indem man das 3%ige Reagens auf das 5—6fache verdünnt (für 0,1 *g* Mn genügen 50—60 *ccm* Waschflüssigkeit). Man wäscht schließlich noch einige Male mit etwas Alkohol nach. Mit Alkohol lassen sich auch die etwa an den Gefäßwänden haftenden Reste des Niederschlages — nötigenfalls unter Zuhilfenahme einer Federfahne — leicht entfernen. Der Niederschlag wird ½ Stunde bei 105—110° getrocknet. Meist ist das Gewicht bereits nach einmaligem Trocknen völlig konstant. Durch Multiplikation mit 0,16795 erhält man die gesuchte Menge Mangan.

Zur Herstellung der für die folgenden Analysen benutzten Mn-Lösung wurden 20,32 *g* kryst. Manganosulfat p. a. zum Liter gelöst. Eine Reihe von Bestimmungen (als Sulfat, bezw. als Pyrophosphat) ergab im Mittel einen Gehalt von 93,0 *mg* Mn in 20 *ccm* der Lösung.

Gegeben Mn	Auswage Mn-Anthranilat	Gefunden Mn	Differenz
g	*g*	*g*	*mg*
0,0233	0,1385	0,0233	0,0
0,0233	0,1386	0,0233	0,0
0,0465	0,2765	0,0464	— 0,1
0,0465	0,2772	0,0466	+ 0,1
0,0465	0,2766	0,0465	0,0
0,0930	0,5540	0,0931	+ 0,1
0,0930	0,5535	0,0930	0,0

Wie man sieht, sind diese Resultate recht zufriedenstellend. Da sich aber in den Filtraten nach dem Eindampfen und Entfernen der Anthranilsäure Spuren Mn nachweisen lassen, muß man annehmen, daß dieser Verlust offenbar durch Adsorption geringer Mengen des Fällungsmittels ausgeglichen wird. Mit dieser Annahme stimmt der Umstand überein, daß man positive Fehler erhält, wenn man merklich konzentriertere Reagenslösungen benutzt, als in obiger Vorschrift angegeben ist.

Von den diesbezüglichen Versuchen sei lediglich einer als Beispiel angeführt. Bei diesem Versuch wurden statt der vorschriftsmäßigen 30 *ccm* 3%igem Reagens 10 *ccm* 10%iges Reagens angewendet:

Gegeben Mn	Auswage Mn-Anthranilat	Gefunden Mn	Differenz
g	*g*	*g*	*mg*
0,0465	0,2790	0,0469	+ 0,4

Es ist also nicht angängig, die vorgeschriebenen Mengen 3%igen Reagenses durch entsprechend kleinere eines höherprozentigen zu ersetzen.

Die Anwesenheit mäßiger Mengen von Ammonchlorid beeinflußt die Fällung nicht merklich:

Gegeben Mn	Auswage	Gefunden Mn	Differenz	Zugefügt NH_4Cl
g	*g*	*g*	*mg*	*g*
0,0468	0,2786	0,0468	0,0	0,5
0,0468	0,2785	0,0468	0,0	1

Die maßanalytische Bestimmung des Mangans in diesen Niederschlägen wird durch Titration mit Bromid-Bromatlösung in derselben Weise ausgeführt, wie das in den früheren Arbeiten für eine Anzahl anderer Metalle beschrieben wurde[1]). Da einem Molekül anthranilsaurem Mangan 8 Atome Brom entsprechen, so zeigt 1 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung 0,6866 *mg* Mangan an.

Gegeben Mn	Gebraucht 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung	Gefunden Mn	Differenz
g	*ccm*	*g*	*mg*
0,0502	73,05	0,0502	0,0
0,0502	73,10	0,0502	0,0
0,0502	73,20	0,0503	+ 0,1
0,0251	36,65	0,0252	+ 0,1
0,0251	36,60	0,0251	0,0

Nachfolgend noch einige Titrationen kleinerer Mengen. Sie wurden genau so ausgeführt, wie die Bestimmung obiger Mengen, nur wurden Mikrobüretten benutzt.

Gegeben Mn	Gebraucht 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung	Gefunden Mn	Differenz
mg	*ccm*	*mg*	*mg*
10,04	14,52	9,97	— 0,07
10,04	14,63	10,04	0,00
5,02	7,37	5,06	+ 0,04
5,02	7,29	5,01	— 0,01

[1]) Diese Ztschrft. **91**, 337 (1933) und H. Funk und M. Ditt, Chem. Ztg. **57**, 334 (1933).

Von besonderem Interesse war es, festzustellen, ob sich nach dieser Methode eine einfache Trennung des Mangans von den Erdalkalien und Magnesium durchführen ließe, da diese Trennung nach dem üblichen Verfahren mit Schwefelammonium nicht sonderlich bequem ist. Die diesbezüglichen Versuche zeigten, daß die Trennung des Mangans von Barium und Strontium ganz glatt ausführbar ist. Auch die Trennung von Magnesium liefert befriedigende Resultate. Dagegen ist die Trennung von Calcium durch einmalige Fällung nicht möglich, da merkliche Mengen Calcium in den Niederschlag hineingehen.

Gegeben Mn	Gefunden Mn	Differenz	Zugefügt	Gefunden	Differenz
g	*g*	*mg*	*g*	*g*	*mg*
0,0496	0,0496	0,0	Ba 0,0476	0,0477	+ 0,1
0,0496	0,0496	0,0	Ba 0,0952	0,0950	— 0,2
0,0496	0,0495	— 0,1	Ba 0,1904	0,1904	0,0
0,0099	0,0099	0,0	Sr 0,0289	0,0288	— 0,1
0,0496	0,0497	+ 0,1	Sr 0,0578	0,0579	+ 0,1
0,0496	0,0497	+ 0,1	Sr 0,1156	0,1156	0,0
0,0234	0,0235	+ 0,1	Mg 0,0955	0,0956	+ 0,1
0,0468	0,0469	+ 0,1	Mg 0,0955	0,0954	— 0,1
0,0935	0,0939	+ 0,4	Mg 0,0955	0,0953	— 0,2

Bestimmung des Quecksilbergehaltes von arzneilichen Quecksilberpräparaten.

Trennung des Quecksilbers vom Wismut.

Von

E. Schulek und St. Floderer.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Staatlichen Ungarischen Hygienischen Institutes zu Budapest.

[Eingegangen am 17. Januar 1934.]

Das Quecksilber nimmt sowohl in metallischem Zustand wie in Form seiner Verbindungen schon in Galenus' und Paracelsus' Arzneischatz einen vornehmen Platz ein. Das fein verteilte, bezw. kolloide Quecksilber, die verschiedenen anorganischen und organischen Quecksilberverbindungen sind auch heute noch unersetzliche Arzneimittel, als spezifische Antiluetica, Diuretica und Antiseptica. Thoms' enzyklopädisches Werk: Handbuch der Pharmazie[1]) führt über hundert gebräuchliche Quecksilberpräparate an. Quecksilber enthaltende Arzneispezialitäten

[1]) Verlag von Urban & Schwarzenberg, Wien-Berlin 1931.

gibt es noch sehr viele. Und leider ist Quecksilber noch immer zuweilen in kosmetischen Mitteln anzutreffen. Bedenkt man ferner, daß das Problem, ein Eiweiß nicht koagulierendes, niedrige Toxizität zeigendes und doch wirksames Quecksilberpräparat herzustellen, noch immer nicht zur Genüge gelöst ist, kann man mit Bestimmtheit darauf rechnen, daß noch viele neue Quecksilberverbindungen auf dem Markt erscheinen werden.

Der therapeutische Wert solcher Präparate entspricht ihrem Quecksilbergehalt, so daß sich die Untersuchung, bezw. Bewertung in erster Reihe hierauf erstreckt.

Der Gang der Untersuchung wird von den verschiedenen Bestandteilen der arzneilichen Zubereitung bestimmt, in erster Reihe von den chemischen Eigenschaften der darin enthaltenen Quecksilberverbindung. Das Quecksilber muß zuerst in Form irgend einer seiner Verbindungen isoliert, bei organischen Quecksilberverbindungen nach der Zerstörung in ein anorganisches Salz übergeführt werden.

Isolierung des Quecksilbers aus arzneilichen Zubereitungen.

Liegen Quecksilberamidochlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxyd vor, vermengt mit anorganischen Substanzen, wie Talkum, Bolus usw., so können dieselben durch Behandlung mit 5%iger Salzsäure ausgezogen werden. Quecksilberchlorür (Kalomel) wird mit wenig Bromwasser enthaltender Salzsäure ausgezogen. Enthält die Arzneimischung andere Metallverbindungen, Wismutsubnitrat, Zinkoxyd, so gehen dieselben zusammen mit den Quecksilberverbindungen in Lösung, was zweckmäßigerweise bis zur Vollständigkeit durchgeführt wird, um die Bestimmung dieser Metalle vorteilhaft aus derselben Lösung vornehmen zu können, wie weiter unten angegeben wird.

Abb. 29.

Wir möchten an dieser Stelle bemerken, daß das Filtrieren leicht durch Gebrauch einer Zentrifuge umgangen werden kann, auch das Ausziehen nimmt man dann zweckmäßigerweise im Zentrifugengefäß vor. Eine auch bei anderen Arzneimitteluntersuchungen gut bewährte Form desselben zeigt Abb. 29.

Sollen Quecksilberverbindungen von Salbenbestandteilen getrennt werden, so empfiehlt sich das Ausschütteln. So kann z. B. das Quecksilberamidochlorid von in Chloroform gelöstem Lanolin, Vaseline usw. durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure getrennt werden. Oft ist es vorteilhaft, die Salbe zum Aufschließen der Quecksilberverbindung in einem, mit angeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben mit verdünnter Salpetersäure (gegebenenfalls mit Salzsäure) zu kochen. In der abgekühlten Flüssigkeit erstarrt die Salbengrundlage, dann kann die Queck-

silbersalzlösung abgegossen werden. Bei mehrmaliger Wiederholung kann auf diese Weise das Quecksilber aus den dasselbe in feinster Zerteilung enthaltenden sogenannten Quecksilbersalben vollkommen entfernt werden. Doch können wir auch so vorgehen, z. B. bei den metallisches Quecksilber in öliger Suspension enthaltenden Injektionsflüssigkeiten, daß das abgekühlte Reaktionsgemenge in einen Scheidetrichter übergeführt, ein organisches Lösungsmittel zugegeben und das Quecksilbersalz mit angesäuertem Wasser mehrmals ausgeschüttelt wird. Es hängt immer von der Zusammensetzung des zu untersuchenden Gemisches ab, welche Säure man zur Extraktion, oder richtiger zum Herauslösen gebraucht. In allen Fällen, in denen ionisierbares (also nicht in organischer Bindung vorhandenes) Halogen ausgeschlossen ist, wird Salpetersäure verwendet.

Oft müssen verhältnismäßig geringe Mengen Quecksilber aus einer Gelatinemasse isoliert werden (Quecksilberoxycyanid in Gelatinekugeln oder -suppositorien). Hierzu wird die Masse am Rückflußkühler mit Salzsäure gekocht. Die Gelatine wird dadurch zu einfachen Aminosäuren abgebaut. Das Quecksilber kann danach mit Schwefelwasserstoff als gut filtrierbares Sulfid abgeschieden werden. War das Quecksilber als Mercuroverbindung vorhanden, so wird die salzsaure Lösung mit wenig Bromwasser behandelt, dann etwas Hydrazinsulfat hinzugegeben und danach die Sulfidfällung vorgenommen.

Zerstörung der organischen Substanz von quecksilberhaltigen Präparaten.

Nicht immer ist die beschriebene Art der Isolierung der Quecksilberverbindungen anwendbar. Soll Quecksilber in viel pflanzliche Bestandteile (Pflanzenpulver, Harze, Balsame, Wachse usw.) enthaltenden Präparaten oder in organischen Quecksilberverbindungen bestimmt werden, so wird das Quecksilber von Schwefelwasserstoff in den meisten Fällen als gänzlich unfiltrierbares Sulfid gefällt oder es entsteht (bei organisch gebundenem Quecksilber) gar keine Fällung. Wir müssen daher die organische Substanz vorher zerstören. Dies kann auf mehrere Arten erfolgen und diesbezüglich verweisen wir auf die toxikologischen Werke. Wir verwendeten ausschließlich die Zerstörung mit Schwefelsäure und Hydroperoxyd, da sich diese als das schnellste Verfahren erwies und dabei allgemein anwendbar ist. Ein großer Vorteil ist, daß dieses Verfahren die wenigsten Fremdstoffe in das Reaktionsgemenge einführt.

Dieses Zerstörungsverfahren wurde von E. Schulek und P. v. Villecz[1]) bei der Zerstörung arsenhaltiger Verbindungen mit sehr gutem Erfolge verwendet. J. Bodnár[2]) gebrauchte das von ihm modifizierte

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 81 (1929).
[2]) Diese Ztschrft. **74**, 81 (1928).

Verfahren A. Wöbers[1]) bei der Untersuchung quecksilberhaltiger Beizmittel. Aus seinen Versuchen ging hervor, daß die Gegenwart von Chloriden beträchtliche Quecksilberverluste bedingen kann. Nun kommen aber Chloride in Arzneibereitungen oft vor, auch ist ja gerade das Quecksilber(1)-chlorid der wirksame Bestandteil vieler Arzneispezialitäten, so daß das Schwefelsäure-Hydroperoxyd-Verfahren nur entsprechend modifiziert (vergl. S. 396) verwendet werden kann. Nach unseren Versuchen kann sonst, je nach der Art und Menge der zu zerstörenden Substanz, ein Quecksilberverlust bis 80% auftreten.

Mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit der Quecksilberverbindungen soll die Zerstörung nur kurze Zeit in Anspruch nehmen; auch sollten dabei möglichst solche Zerstörungskolben verwendet werden, welche einen längeren Hals wie üblich besitzen. Bewährt haben sich 100 *ccm*-Kjeldahlkolben von 30 *cm* Gesamtlänge. Da die Isolierung des Quecksilbers von anderen Verbindungen meist als Quecksilbersulfid erfolgt, prüften wir, ob das Quecksilbersulfid mit Schwefelsäure-Hydroperoxyd aufgeschlossen werden kann, bezw. ob die Aufschließung nicht mit wesentlichen Quecksilberverlusten verbunden ist. Die Aufschließung dauerte nur 4 bis 5 Minuten, doch kann sie nur dann verlustlos durchgeführt werden, wenn das Quecksilbersulfid vollkommen halogenfrei ist. Es muß daher sorgfältig ausgewaschen werden, was ziemlich schnell geht; es kann samt dem Papier- oder Wattefilter zerstört werden. Mit der Möglichkeit der schnellen und einfachen Zerstörung des Quecksilbersulfids ist zugleich die Möglichkeit der schnellen Bestimmung von Quecksilberhalogeniden und anderen, in Quecksilbersulfid umwandelbaren Quecksilberverbindungen gegeben. Enthält das zu zerstörende Präparat auch Halogen, so wird es in dem Apparat, welcher von E. Schulek und G. Vastagh zur Bestimmung der Borsäure[2]), bezw. zur Mikro-Kjeldahl-Destillation[3]) empfohlen wurde, zerstört. In der Vorlage kann das sich z. T. verflüchtigende Quecksilber aufgefangen und, mit der Hauptmenge vereinigt, dann als Quecksilbersulfid niedergeschlagen werden.

Trennung des Quecksilbers von Wismut.

Wir erwähnten schon eingangs, daß in arzneilichen Zubereitungen Quecksilber- und Wismutverbindungen oft zusammen vorkommen. In der Lues-Therapie wird die Kombination von kolloidem Quecksilber und Wismut neuerdings viel verwendet. Es lag daher nahe, auch die Trennungsmöglichkeit dieser zwei Metalle zu untersuchen. Es erwies sich als unmöglich, ein halogenfreies Sulfid aus dem Gemenge dieser zwei Metalle zu erhalten.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **33**, 63 (1920); vergl. diese Ztschrft. **61**, 346 (1922); **74**, 83 (1928).

[2]) Diese Ztschrft. **84**, 167 (1931).

[3]) Diese Ztschrft. **92**, 352 (1933).

Die Versuche von Tombor[1]) zeigten, daß das Quecksilber in Gegenwart von Wismut mit Schwefelwasserstoff gefällt werden kann, wenn man die Fällung aus etwa 18—20% Chlorwasserstoffsäure enthaltender Lösung vornimmt. Die Möglichkeit der Trennung der zwei Metalle prüften wir so, daß das Wismut aus Wismut und Salzsäure in wechselnden Konzentrationen enthaltenden Lösungen von konstanter, möglichst niedriger Temperatur (die Temperatur unserer Lösung betrug 8—9°) gefällt wurde. Die ausgezogene Schaulinie der Abb. 30 zeigt die Punkte, bei denen die Ausscheidung des Wismutsulfids sofort beginnt. Die gestrichelte Linie bedeutet die Punkte, bei denen Wismutsulfid auch nach viertelstündigem Stehen sich nicht ausscheidet. Das Gebiet oberhalb der gestrichelten Linie ist also frei von Wismutsulfid, in demjenigen unterhalb der ausgezogenen Linie wird Wismutsulfid gefällt. Einer Steigerung der Säurekonzentration steht im Wege, daß sich aus 24—25% Chlorwasserstoffsäure enthaltendem Medium schon weißes, bezw. gelbes Quecksilberchloridsulfid ausscheidet. Nach unseren Versuchen läßt sich, was ja auch aus dem Verlauf der Kurve hervorgeht, Quecksilber frei von Wismut am besten aus etwa 20% Chlorwasserstoffsäure enthaltender Lösung abscheiden. Hierbei darf natürlich die Wismutkonzentration 4% nicht überschreiten. Der Niederschlag wird mit 20%iger Salzsäure wismutfrei gewaschen. Das Auswaschen wird am zweckmäßigsten durch Dekantieren und Zentrifugieren vorgenommen, da das in der beschriebenen Weise niedergeschlagene Quecksilbersulfid die Filterporen verstopft. Es ist daher zweckmäßig, nach dem Auswaschen mit Salzsäure den Niederschlag in wenig Bromwasser zu lösen, den Überschuß an Brom mit etwas Hydrazinsulfat wegzunehmen und das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff erneut, jetzt in gut filtrierbarer Form, zu fällen. Dieser Niederschlag wird nun filtriert, chlor-, bezw. bromfrei gewaschen und samt dem Filter mit Schwefelsäure-Hydroperoxyd aufgeschlossen.

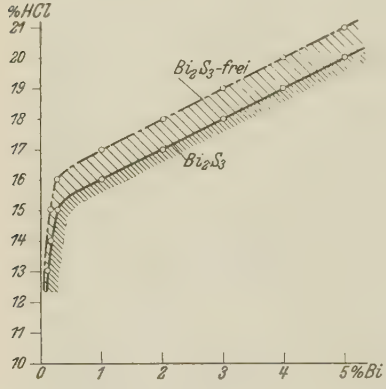


Abb. 30.

Maßanalytische Bestimmung des Quecksilbersulfats.

Von den Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers sind das Nitrat und das Sulfat sehr weitgehend, das Chlorid, Bromid und Rhodanid sehr wenig dissoziiert. Die Dissoziation des Quecksilbercyanids ist ganz verschwindend.

[1]) Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid. Dissertation, Budapest 1931. Nur ungarisch.

Wir gebrauchten das von J. Volhard[1]) angegebene rhodanometrische Verfahren, da dasselbe sowohl in salpetersaurer als auch in schwefelsaurer Lösung unmittelbar brauchbar ist. Als Indikator dient Eisen(3)-nitratlösung. Den durch die Dissoziation des Quecksilberrhodanids verursachten Fehler kann man nach J. M. Kolthoff[2]) unterhalb 20^0 vernachlässigen, auch stört die Neigung der Mercuri-Ionen zur Bildung von Komplex-Ionen nicht. Ein großer Vorteil des Verfahrens ist neben dessen Einfachheit, daß die Gegenwart von Wismut die Genauigkeit nicht beeinflußt. So störten 0,5 *g* Wismutsubnitrat, zu 10 *ccm* 0,1 n-Quecksilbernitratlösung gegeben, die Bestimmung nicht im geringsten. Soll also Quecksilber in Wismut-Quecksilber-Suspensionen bestimmt werden, so kann dasselbe in der salpetersauren Lösung der Metalle unmittelbar mit Kaliumrhodanid erfolgen. In Gegenwart von Halogenen, Cyaniden, Cyanaten und Rhodaniden ist die Volhardsche Titration unbrauchbar. Wir betonen hier nochmals, daß der in Gegenwart von Halogenen mit Schwefelwasserstoff aus beide Metalle (Hg und Bi) enthaltender Lösung erhaltene Niederschlag nicht halogenfrei ausgewaschen werden kann, so daß das Quecksilber maßanalytisch in solchen Sulfidniederschlägen nicht genau bestimmbar ist.

Gang der Bestimmungen.

Auf Grund des Gesagten gestaltet sich nun die Bestimmung des Quecksilbers wie folgt:

Bestimmung des Quecksilbers in organischen Quecksilberverbindungen. Von Halogene, Cyanide, Cyanate oder Rhodanide nicht enthaltenden Verbindungen oder Gemengen wird eine etwa 0,10 *g* Quecksilber entsprechende Menge in eine Zigarettenhülse eingewogen[3]). (Das Mundstück wird abgeschnitten und der verbleibende Teil wird am Ende eingefaltet. Die Hülsen dürfen mit der Hand überhaupt nicht berührt werden, da sich sonst ihr Gewicht sofort verändert!) Diese Hülse wird nun in einen 100 *ccm*-Kjeldahlkolben (zweckmäßig eine längere Form, Gesamtlänge 30 *cm*) gebracht und, nach Zufügen einer Glasperle als Siedeauslöser, mit 6 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Dann träufelt man in den schräggestellten Kolben 4—5 *ccm* 30%iges Hydroperoxyd („Perhydrol") vorsichtig ein. Meistens beginnt eine heftige Reaktion; wenn dieselbe nachläßt, erwärmt man den Kolbeninhalt mit kleiner Flamme. Sollte er sich noch bräunen, so gibt man noch 1—2 *ccm* Hydroperoxyd zu und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen; dies kann nötigenfalls wiederholt werden, bis keine Bräunung mehr auftritt. Endlich bleibt die Schwefelsäure farblos. Das Ganze nimmt kaum

[1]) Ann. der Chem. **190**, 57 (1878); vergl. diese Ztschrft. **18**, 288 (1879).
[2]) Die Maßanalyse, 2. Aufl., S. 276 (1931).
[3]) Diese Ztschrft. **76**, 90 (1929).

mehr als 4—5 Minuten in Anspruch; beim Abkühlen scheidet sich unter Umständen das schwer lösliche Quecksilbersulfat aus. Man gibt zur abgekühlten Flüssigkeit etwa 30 *ccm* Wasser, worauf der ausgeschiedene Niederschlag in Lösung geht; dann werden 5 *ccm* salpetersaure 10%ige Eisen(3)-nitratlösung als Indikator zugegeben. Man träufelt so lange 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis die Lösung dauernd rosafarben wird. Dadurch werden etwa vorhandene Mercuro-Ionen zu Mercuri-Ionen oxydiert. Der Überschuß an Permanganat wird mit einem Tropfen Hydroperoxyd weggenommen. Die gut abgekühlte Lösung kann noch im selben Kolben mit 0,1 n-Kaliumrhodanidlösung bis zur rötlichen Färbung titriert werden. Eine Ausscheidung von $Hg(CNS)_2$ beginnt meistens erst später. 1 *ccm* 0,1 n-KCNS-Lösung = 10,03 *mg* Quecksilber.

Von metallisches Quecksilber enthaltenden Salben und Suspensionen wird von der homogenisierten Masse eine etwa 0,10 *g* Quecksilber entsprechende Menge eingewogen und in einem Kolben mit angeschliffenem Rückflußkühler mit 10 *ccm* 30%iger Salpetersäure so lange erwärmt, bis sich das Quecksilber gelöst hat. Läßt man dann das Gemenge sich abkühlen, so erstarrt im Falle von Salben die Fettschicht und die wäßrige Lösung kann abgegossen werden. Mit wenig (5—10 *ccm*) salpetersaurem Wasser wieder erwärmt und abgekühlt, läßt sich die Salbengrundlage ganz von Quecksilber befreien. Vier bis fünf solche Auswaschungen genügen. Ist die Fettgrundlage ölig, so wird das Reaktionsgemenge nach beendeter Auflösung in einen Scheidetrichter übergeführt, das Öl in etwa 30 *ccm* Petroläther gelöst und so die wäßrige Schicht abgetrennt. Die Petrolätherschicht wird noch 4mal mit je 10 *ccm* mit Salpetersäure angesäuertem Wasser ausgewaschen. Die wäßrigen Schichten werden beim Ablassen immer durch ein benetztes Stückchen Watte filtriert. Das weitere Verfahren ist wie oben beschrieben. Enthält die Suspension auch Wismut und wünscht man es nicht zu bestimmen, so wird ebenfalls die soeben beschriebene Methode angewendet.

Quecksilberoxyd enthaltende, jedoch halogenfreie Salben werden auch so untersucht.

Aus Quecksilber(2)-chlorid, Quecksilbercyanid und Quecksilberoxycyanid[1]) enthaltenden Pastillen bereitet man eine an Quecksilber etwa 1%ige Lösung. Sollten sich die Tabletten in Wasser nicht vollständig lösen, so gibt man etwas Schwefel- oder Salzsäure hinzu. 10 *ccm* der Lösung werden schwach schwefel- oder salzsauer gemacht (höchstens bis 5% Säure) und in einem Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt zu 50 *ccm* verdünnt. Es wird nun so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die überstehende Flüssigkeit ganz klar wird. Das Queck-

[1]) Vergl. E. Schulek und A. Stasiak, Arch. der Pharm. **266**, 638 (1928); vergl. diese Ztschrft. **77**, 395 (1929).

silbersulfid wird auf einem Papierfilter von 7 *cm* Durchmesser gesammelt und halogenfrei gewaschen, dann samt Filter noch naß in einen Zerstörungskolben von 100 *ccm* Inhalt gebracht und nach Zugabe einer Glasperle mit 6 *ccm* konz. Schwefelsäure übergossen. Nun gibt man vorsichtig etwa 10 *ccm* Hydroperoxyd zu dem Gemisch und kocht nach Aufhören der heftigen Reaktion den Kolbeninhalt mit kleiner Flamme bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Sollte, was selten vorkommt, die Flüssigkeit braun werden, gibt man noch Hydroperoxyd zu und kocht weiter. Mit der vollkommen klaren und farblosen schwefelsauren Flüssigkeit verfährt man weiter, wie oben beschrieben. Wir bestimmten mit diesem Verfahren den Quecksilbergehalt von analytisch reinem, nochmals umkrystallisierten Quecksilberchlorid und fanden, daß es sehr brauchbare Werte ergibt (Tafel 1).

Tafel I.

Nr.	Einwage an $HgCl_2$ *mg*	Beigemengt	Art der Isolierung, bezw. Bestimmung	Verbrauchte *ccm* 0,1 n-KCNS-Lösung	Gefunden $HgCl_2$	
					mg	%
1	110,1	—	Aus schwach salzsaurer Lösung als HgS gefällt und aufgeschlossen.	8,12	110,24	100,13
	102,4			7,56	102,63	100,23
	97,4			7,20	97,75	100,36
	82,9			6,13	83,22	100,38
2	82,16	0,4 *g* basisches Wismutnitrat	Aus 20%iger HCl als HgS gefällt, in Bromwasser aufgelöst, wieder gefällt und aufgeschlossen.	6,07	82,41	100,30
	82,16			6,03	81,86	99,64
3	57,8	0,6 *g* bezw. 1 *g* Pflanzenpulver	Zerstörung im Destillierapparat, Niederschlagen als HgS und Aufschließung.	4,25	57,70	99,83
4	61,3			4,52	61,36	100,10

Von mit Gelatine verfertigten Kugeln, Zäpfchen usw., welche das Quecksilber meistens als Cyanid oder Oxycyanid enthalten, werden nach dem Homogenisieren etwa 20 *g* mit 50 *ccm* 10%iger Salzsäure am Rückflußkühler (an den Kolben angeschliffen) eine Viertelstunde lang in lebhaftem Kochen gehalten, dann wird auf das Doppelte verdünnt. Man fällt das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff, filtriert, wäscht chlorfrei aus, schließt noch naß mit Schwefelsäure-Hydroperoxyd auf und verfährt weiter wie beschrieben.

Quecksilberamidochlorid, Quecksilberoxyd und Quecksilber(I)-chlorid (Kalomel) neben basischem Wismutnitrat und Zinkoxyd enthaltenden Streupulvern mit Talkum wird das Quecksilber so entzogen, daß 5 *g* des Pulvers in dem, aus Abb. 29 (S. 389) ersichtlichen Zentrifugiergefäß (Inhalt etwa 100 *ccm*) mit etwas Bromwasser enthaltender 5%iger Salzsäure kräftig geschüttelt und zentrifugiert werden. Sodann gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und wiederholt dieses Ausziehen so lange, bis in einem kleinen Anteil der Flüssigkeit nach Zugabe von etwas Hydrazinsulfat mit Schwefelwasserstoff kein Niederschlag mehr entsteht. Zu den vereinigten Auszügen gibt man aus einem Meßcylinder so viel konz. Salzsäure, daß die Flüssigkeit an Chlorwasserstoffsäure 20%ig wird. Die Flüssigkeit befindet sich in einem anderen Zentrifugiergefäß. Man gibt etwas Hydrazinsulfat zu und leitet dann Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag ist anfangs gelb, wird jedoch bald schwarz. Nach der Sättigung wird das Einleitungsrohr mit 20%iger Salzsäure abgespült und der Niederschlag durch Dekantieren und Zentrifugieren mit 20%iger Salzsäure ausgewaschen; die Dekantierflüssigkeiten werden immer durch ein Filter von 7 *cm* Durchmesser gegossen; zum Schluß wird das Filter, um den größten Teil der Salzsäure zu entfernen, mit Wasser gewaschen. Dasselbe Filter wird zum Filtrieren des zum zweiten Male gefällten Quecksilbersulfids gebraucht. Auf den im Zentrifugiergefäß befindlichen Niederschlag gibt man nämlich 10 *ccm* Bromwasser und schüttelt während einer Viertelstunde öfter. Dann gibt man zu der Quecksilberbromid enthaltenden Lösung 10 *ccm* Wasser und eine Messerspitze Hydrazinsulfat und fällt das Quecksilbersulfid zum zweitenmal. Nun ist es gut filtrierbar und wird auf das zur Seite gelegte Filter gebracht, mit Wasser bromidfrei gewaschen, samt Filter noch naß mit Schwefelsäure-Hydroperoxyd zerstört usw.

Quecksilber(I)-chlorid oder andere Quecksilberverbindungen neben Pflanzenstoffen, Harzen, Fettkörpern zu bestimmen, gelingt nur nach Zerstörung der organischen Substanz. Die Substanz wird sorgfältig pulverisiert, dann wird davon so viel in den größeren (250 *ccm*) angeschliffenen Kjeldahlkolben des Apparates[1]) eingewogen, als 0.05 –0.10 *g* Quecksilber entspricht. Den größeren Kolben zu gebrauchen, ist angezeigt, wenn beim Zerstören der zu untersuchenden Substanz stark schäumende Produkte entstehen können. Die Menge des organischen Materials soll aber 1—2 *g* nicht überschreiten. Das Einwägen kann auch in einer kleinen Papierhülse erfolgen. Je nach der Menge der Einwage gibt man 5—10 *ccm* konz. Schwefelsäure, sowie eine Glasperle hinzu. Der angeschmolzene kleine Hahntrichter wird mit 30%igem Hydroperoxyd gefüllt, der Schliff des Kolbens mit konz. Schwefelsäure

[1]) Diese Ztschrft. **84**, 167 (1931).

Tafel II.

Nr.	Untersucht	Einwage g	Art der Isolierung, bezw. Bestimmung	Verbrauchte ccm 0,1 n-KCNS-Lösung	Quecksilbergehalt in %		
					angegeben	gefunden einzeln	gefunden im Mittelwert
1	Salbe, Quecksilberamidochlorid enthaltend.	3,841 5,172	Mit HCl aus Chloroformlösung ausgeschüttelt, als HgS niedergeschlagen und aufgeschlossen.	3,44 4,69	0,995	0,898 0,909	0,904
2	Salbe, Quecksilberamidochlorid, Salicylsäure und Vaseline enthaltend.	0,7358 1,0869	Durch Kochen mit HCl ausgezogen, als HgS gefällt und aufgeschlossen.	5,45 8,08	7,958	7,429 7,456	7,443
3	Streupulver, Quecksilberamidochlorid, Quecksilberoxyd, Kalomel, Wismutsubnitrat, Zinkoxyd und Kaolin enthaltend.	5,0 5,0	Durch Bromsalzsäure ausgezogen, aus 20%ig. HCl als HgS gefällt, in Bromwasser aufgelöst, nochmals gefällt und aufgeschlossen.	6,55 6,53	1,286	1,314 1,310	1,312
4	Dasselbe, anderer Fabrikation.	5,0 5,0	Wie bei Nr. 3.	5,47 5,46	1,286	1,096 1,094	1,095
5	Salbe, Quecksilberamidochlorid, Wismutoxychlorid, Wachs, Walrat, Stearin und Paraffinöl enthaltend.	2,871 3,137	Ausziehen des Quecksilbersalzes wie bei Nr. 1, weiter wie bei Nr. 3.	3,80 4,11	1,392	1,328 1,314	1,321
6	Angebliches „Podophyllotoxinmercurochlorid“.	0,0711 0,0542	Zerstörung im Destillierapparat, dann Fällen als HgS und Aufschließung.	5,08 3,90	49,00	71,66 72,16	71,91
7	Tabletten, „Podophyllotoxinmercurochlorid“, Resina Podophylli, Kalomel, Stärke und Pflanzenpulver enthaltend.	0,6109 0,5989	Wie bei Nr. 6.	2,46 2,40	4,64	4,04 4,02	4,03
8	Dasselbe, ohne Resina Podophylli.	0,6062 0,5933	Wie bei Nr. 6.	2,43 2,40	4,38	4,02 4,06	4,04
9	Tabletten, „Podophyllotoxinmercurochlorid“, Resina Podophylli, Kalomel, Campher, Menthol, arabisches Gummi, Stärke und Pflanzenpulver enthaltend.	0,5965 0,5995	Wie bei Nr. 6.	2,51 2,54	4,64	4,22 4,25	4,24

angefeuchtet und der Apparat zusammengestellt. Als Vorlage dient ein Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt, in welchen man 10—15 *ccm* Wasser gibt. Das Ende des Kühlrohres taucht während der ganzen Zeit in die Flüssigkeit der Vorlage. Nun läßt man Hydroperoxyd in kleinen Anteilen zur Schwefelsäure fließen, wobei man darauf achtet, daß ein neuer Anteil nur dann ins Reaktionsgemenge hineingelangt, wenn die heftige Reaktion nachläßt. Wenn so etwa 10 *ccm* Hydroperoxyd eingeträufelt worden sind, wird das Gemenge mit ganz kleiner Flamme erwärmt, später gekocht, bis sich der Kolben mit Schwefelsäuredämpfen füllt. Inzwischen wird noch wenig Hydroperoxyd hinzugegeben so lange, bis sich die schwefelsaure Lösung auch beim Kochen nicht mehr färbt. Nach Beendigung der Destillation läßt man durch das Trichterchen ein wenig Wasser zur Schwefelsäure laufen und destilliert ab, um dadurch den Destillieraufsatz und den Kühler auszuwaschen. Die ganze Zerstörung nimmt kaum mehr als ½ Stunde in Anspruch. Die Vorlage enthält unzersetzt überdestilliertes Hydroperoxyd, Quecksilber, Fette und Fettsäuren. Die in der Regel trübe Flüssigkeit wird mit etwas Brom versetzt und damit längere Zeit (½—1 Stunde) stehen gelassen, um das Hydroperoxyd zu zersetzen. Der Überschuß an Bromwasser wird mit Hydrazinsulfat weggenommen, dann wird die Flüssigkeit 3mal mit je 10 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt; die vereinigten Chloroformauszüge schüttelt man zweimal mit je 5 *ccm* Wasser und gibt dies zur Hauptmenge der wäßrigen Flüssigkeit. Zu dieser Flüssigkeit fügt man auch die schwefelsaure Lösung aus dem Zerstörungskolben. Doch ist es zweckmäßig, wenn man zuvor etwa zurückgebliebenes Hydroperoxyd durch Behandlung mit Brom und danach Hydrazinsulfat zersetzt. Aus den vereinigten Quecksilberlösungen (Volumen etwa 150 *ccm*) wird nun das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

Liegt Quecksilber(I)-chlorid (Kalomel) mit Zuckerpulver vermengt vor, wird es in wenig Bromwasser gelöst und nach Zugabe von Hydrazinsulfat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Zum Herauslösen von Quecksilberjodid wird Kaliumjodidlösung verwendet und so das Quecksilber als Quecksilbersulfid gefällt. Das Aufschließen vom Quecksilbersulfid und das Titrieren des Quecksilbersulfats erfolgen dann immer mit derselben Methode.

Die Tafeln I und II (S. 395 und 397) zeigen unsere Ergebnisse, die teils mit völlig reinem Quecksilberchlorid, teils an verschiedenen praktischen Beispielen erhalten wurden.

Spektrophotometrischer Nachweis von Diacetyl.

Von

Herm. Mohler und Felix Almasy.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.

[Eingegangen am 20. Januar 1934.]

In früheren Mitteilungen[1]) wurde darauf hingewiesen, daß in die Schweiz teils als „organische Hilfsstoffe für Butter und Margarine", teils als „Aromakulturen" bezeichnete Butteraromapräparate eingeführt werden, deren wirksamer Bestandteil Diacetyl ist. Die Verwendung dieser Präparate ist in der Schweiz bei der Butter- und Margarinefabrikation verboten.

Von den verschiedenen, zum Nachweis des Diacetyls in Fetten bekannten Verfahren bevorzugten wir die Methode von Vizern und Guillot[2]) in einer von uns etwas modifizierten Form[3]). Das Diacetyl wird dabei mit Alkohol abdestilliert und im Destillat mit Hydroxylaminchlorhydrat und Nickelsulfat als Nickeldimethylglyoxim identifiziert. Bei Anwesenheit von Diacetyl entsteht ein rosaroter Niederschlag oder an den Gefäßwandungen eine rosarote Zone. Violette oder rötlichviolette Färbungen betrachteten wir für die Anwesenheit von Diacethyl nicht als beweisend.

Um den positiven Ausfall der Dimethylglyoximreaktion durch eine zweite, auf anderer Grundlage beruhende Reaktion zu stützen, stellten wir auf Grund einer Mitteilung von A. Harden und Dorothy Norris[4]), daß Diacetyl mit einigen Proteinen und Aminosäuren in alkalischer Lösung violettrote, grün fluorescierende Färbungen liefere, Versuche mit Pepton Witte an. Das Ergebnis war jedoch negativ.

Wie im folgenden gezeigt wird, kann das spezifische Absorptionsvermögen des Diacetyls im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet für die Identifizierung dieses Stoffes benutzt werden.

Wir gingen aus von Präparaten, die auf Diacetyl zu prüfen waren. Zu diesem Zweck wurde nach der Methode von Vizern und Guillot ein alkoholisches Destillat hergestellt. Dieses gab eine deutliche Dimethylglyoximreaktion. Vom Destillat wurde nach der Methode von V. Henri[5]) das Absorptionsspektrum im Bereich von 2300 und 4600 Å aufgenommen.

---

[1]) E. Waser und H. Mohler, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **23**, 265 (1932) und H. Mohler und E. Helberg, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **24**, 274 (1933).

[2]) Ann. falsific. **25**, 459 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 218 (1933).

[3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **24**, 274 (1933).

[4]) Journ. of Physiol. **42**, 332 (1911); durch Chem. Zentrbl. **82**, II, 393 (1911).

[5]) Etudes de Photochimie (1918); vergl. diese Ztschrft. **94**, 17 (1933).

Der Alkoholgehalt des Destillates betrug 88 Vol.-%. Die erhaltene Absorptionskurve 1 (Abb. 31) (als Ordinaten sind die dekadischen Logarithmen von E.c $[cm^{-1}]$ eingetragen) verglichen wir mit den Absorptionskurven von Diacetyllösungen bekannten Gehaltes (Diacetyl Kahlbaum), die mit Alkohol von 88 Vol.-% hergestellt wurden (Nr. 2, 3 und 4 der Abb. 31).

Wie die Kurven 2, 3 und 4 erkennen lassen, weist das Absorptionsspektrum des Diacetyls zwei ausgeprägte Banden auf, wovon die eine noch im sichtbaren Gebiet liegt und ein Maximum bei etwa 4200 Å zeigt (der molekulare Extinktionskoeffizient ε $[g^{-1} cm^2]$ ergibt sich aus den Kurven 2, 3 und 4 im Mittel zu 1,95). Die kurzwellige Bande des Diacetyls hat ihr Maximum bei etwa 2870 Å ($\varepsilon = 25{,}4$). Im untersuchten Spektralbereich findet man zwei Absorptionsminima, das eine liegt bei etwa 3420 Å ($\varepsilon = 0{,}37$), das zweite bei etwa 2470 Å ($\varepsilon = 10{,}8$).

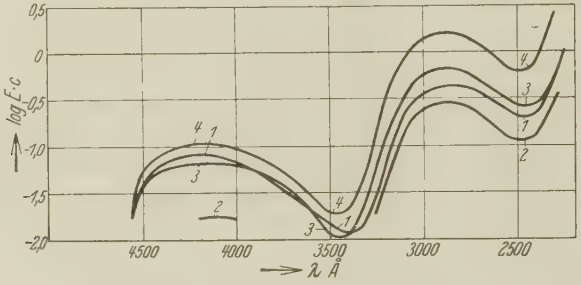


Abb. 31.

Wie wir im Laufe der Untersuchungen feststellten, erleiden Diacetyllösungen (auch solche in optisch reinem Hexan) durch die Belichtung während der Aufnahme merkliche photochemische Veränderungen. Daraus erklären sich die (namentlich im langwelligen Teil des Spektrums) teilweise beträchtlichen Abweichungen der Kurven 2, 3 und 4 vom geforderten Verlauf. (Die Abstände der Kurven sollten konstant sein und 0,40, bezw. 0,30 betragen).

Die Kurve 1 des alkoholischen Destillates zeigt einen analogen Verlauf wie die Kurven 2, 3 und 4. Spektren von diesem Typus sind selten. Da ferner die Dimethylglyoximreaktion positiv ausfiel, ist Kurve 1 dem Diacetyl zuzusprechen. Trotz der vorliegenden Unregelmäßigkeiten im spektroskopischen Verhalten von Diacetyllösungen kann somit die Aufnahme des Absorptionsspektrums zur Identifizierung des Diacetyls in Butteraromapräparaten und dergl. herangezogen werden.

Die Messungen wurden unter Mitarbeit von Fräulein Margrit Günthart ausgeführt.

Für die Überlassung der Apparaturen sprechen wir dem Vorsteher des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Zürich, Herrn Prof. Dr. von Halban, unseren besten Dank aus.

Bemerkungen über die Verwendung des Gebrauchstiters.

Von

J. Mika, Sopron (Ungarn).

[Eingegangen am 13. Januar 1934.]

Streng genommen gelingt es nur ausnahmsweise, die Titrationen genau im Äquivalenzpunkt zu beenden. Abgesehen von der dem Zufall unterworfenen fehlerhaften Bestimmung des Titrationsendpunktes zeigt nämlich meist die benutzte Indikation nicht genau den Ablauf der Reaktion an. Oft mahnt sie zu einer vorzeitigen Unterbrechung des Reagenszusatzes, oft ruft dagegen nur ein Überschuß der Maßlösung den charakteristischen, wahrnehmbaren Effekt hervor. Es entsteht folglich in vielen Fällen ein „Titrierfehler". Von diesem Mangel ist gewöhnlich auch die Einstellung der Maßflüssigkeiten auf eine Urtitersubstanz — an und für sich ebenfalls nur eine titrimetrische Bestimmung — nicht frei. Selbstverständlich wird solcher Weise die dabei verbrauchte Menge der Maßlösung nicht immer genau mit der eingewogenen Menge der Urtitersubstanz äquivalent. Berücksichtigt man diesen Umstand bei der Berechnung des Wirkungsgehaltes durch Anwendung einer entsprechenden „Indikationskorrektur", so erhält man den korrigierten Titer der Maßlösung. Sein Zahlenwert ist zwar theoretisch mit dem Wert des absoluten Titers, also mit der tatsächlichen Normalität der Lösung nicht gleich, praktisch ist aber die Differenz vernachlässigbar. Bedeutend unterscheidet sich hiervon der Gebrauchstiter. Man erhält den letzteren, indem man bei der Berechnung die Indikationskorrektur absichtlich (leider unbedingt oft nur unbewußt) unter der Voraussetzung vernachlässigt, daß sich die bei der Titerstellung und bei den Bestimmungen entstandenen Titrierfehler gegenseitig praktisch ausgleichen. Es ist die Aufgabe dieser Auseinandersetzung, die Richtigkeit dieser Annahme, also die Anwendungsmöglichkeit des Gebrauchstiters zu untersuchen.

Verbrauchen bei einer Titerstellung a *mg*-Äquivalente der Urtitersubstanz b *ccm* Maßflüssigkeit, so ist der Gebrauchstiter $n_g = \frac{a}{b}$, da bekanntlich die Anzahl der Milligrammäquivalente im Kubikzentimeter die Normalität der Lösung bezeichnen. Vernachlässigt man aber nicht, daß man die Titration z. B. noch etwas vor dem Äquivalenzpunkt beendet hat, daß also infolge des Titrierfehlers Δ *mg*-Äquivalente der Urtitersubstanz im untitrierten Zustand blieben, so berechnet sich der korrigierte Titer der Maßflüssigkeit zu $n = \frac{a - \Delta}{b}$. Sei nun angenommen, daß man zu einer Bestimmung von dieser Maßlösung x% mehr

verbraucht hat als bei der Titerstellung. Die verbrauchte Menge der Maßflüssigkeit entspricht $n_g (b + 0{,}01\ bx) = a\ (1 + 0{,}01\ x)$ *mg*-Äquivalente, wenn die Indikationskorrektur vernachlässigt wird. Berücksichtigt man aber, daß dabei Δ' *mg*-Äquivalente der zu bestimmenden Substanz der Titration entgangen sind, so findet man, daß die Probe in der Wirklichkeit $n\ (b + 0{,}01\ b\ x) + \Delta' = (a - \Delta)\ (1 + 0{,}01\ x) + \Delta'$ *mg*-Äquivalente enthalten hat. Es läßt sich in solcher Weise berechnen, daß durch die Verwendung des Gebrauchstiters ein absoluter Fehler von $\Delta' - (1 + 0{,}01\ x)\ \Delta$ *mg*-Äquivalenten, bezw. ein relativer Fehler von

$$100\ \frac{\Delta' - (1 + 0{,}01\ x)\ \Delta}{(a - \Delta)\ (1 + 0{,}01\ x) + \Delta'}$$

Prozenten begangen wird. Will man, daß dieser Fehler den zulässigen Wert von $\pm F\%$ nicht überschreite, so muß

$$-F < 100\ \frac{\Delta' - (1 + 0{,}01\ x)\ \Delta}{(a - \Delta)\ (1 + 0{,}01\ x) + \Delta'} < F$$

sein. Hieraus ergibt sich, daß man die Bedingung von

$$\frac{100\ (\Delta' - \Delta) - F\ (\Delta' + bn)}{\Delta + 0{,}01\ Fbn} < x < \frac{100\ (\Delta' - \Delta) + F\ (\Delta' + bn)}{\Delta - 0{,}01\ Fbn} \quad \ldots 1)$$

zu erfüllen hat, d. h. der Unterschied zwischen dem Maßflüssigkeitsverbrauch der Titerstellung und der Bestimmung darf höchstens und mindestens $x\%$ des ersteren sein, wenn erwünscht ist, daß die Anwendung des Gebrauchstiters einen unter $F\%$ liegenden Fehler verursacht.

Man kann mit geeigneter Wahl der Versuchsverhältnisse bei vielen maßanalytischen Verfahren erreichen, daß die Indikationskorrektur sowohl bei der Titerstellung, als auch bei den einzelnen Bestimmungen immer gleich sei. Selbstverständlich ist die Vorbedingung dieses Umstandes, daß man die Titrationen ständig mit einem übereinstimmenden Indikationseffekt beendet. Es ist weiter ratsam, nach Möglichkeit dafür zu sorgen, daß die Größe der zu vernachlässigenden Korrektur vom Volumen der Probe unabhängig sei. Dies verursacht keine Schwierigkeit, wenn die den Titrationsverlauf anzeigende Erscheinung nicht unmittelbar von der Konzentrationsänderung eines an der Reaktion teilnehmenden Stoffes abhängig ist, wie es bei der Farbindikation häufig vorkommt. Es genügt dann, gleich breite, cylindrische Titrationsgefäße zu benutzen, und die Lösungsfarben immer nur in axialer Durchsicht zu beobachten[1]). So erhält man bei permanganometrischen, jodo-

[1]) Als Beweis diene folgende Erwägung: Bezüglich der Lichtabsorption von gefärbten Lösungen gilt bekanntlich nach dem Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l,$$

worin I_0 die Intensität des eingestrahlten, I die Intensität des ausgestrahlten Lichtes, ε eine von Stoff zu Stoff wechselnde, charakteristische Konstante,

metrischen usw. Bestimmungen tatsächlich eine vom Titrationsvolumen unabhängige Indikationskorrektur, nicht aber z. B. bei der neutralisationsanalytischen Farbindikation, bei welcher bekanntlich die Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration die Umwandlung des Indikators bedingt. Um bei den letzteren Bestimmungsmethoden eine gleich große Korrektur zu erhalten, muß das Titrationsendvolumen annähernd konstant sein.

Abb. 32 zeigt bei Vernachlässigung gleich großer Indikations-

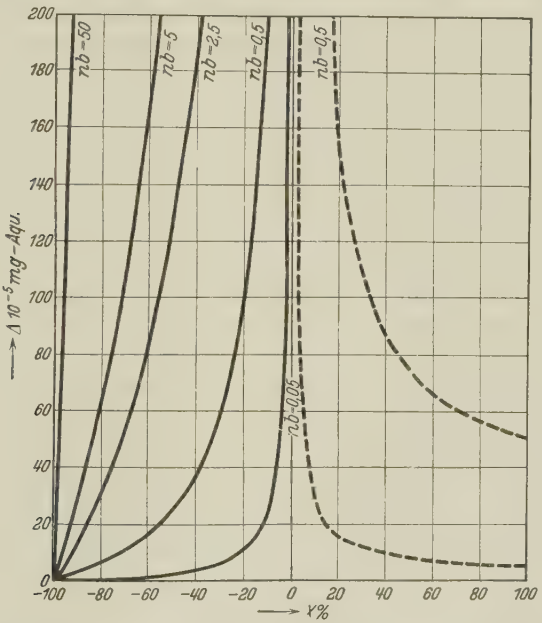


Abb. 32.

der molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes in Mol/Liter und l die Länge des Lichtweges in *cm* bedeuten. Befindet sich die Lösung in einem cylindrischen Gefäß und wird die Farbe bei axialer Durchsicht beobachtet, so ist die Länge des Lichtweges mit der Höhe der Flüssigkeitssäule gleich. Ist dabei der Durchmesser des Gefäßes d, und die absolute Menge des gelösten Farbstoffes m, so wird das Volumen der Lösung $\frac{d^2 \pi l}{4}$, und die Konzentration $c = \frac{4000\, m}{d^2 \pi l}$. Setzt man diesen Wert von c ein und bezeichnet den von Stoff zu Stoff wechselnden, aber für eine bestimmte Substanz konstanten Wert von $\frac{4000\, \varepsilon}{\pi}$ mit ε', so erhält man aus der obigen Gleichung:

$$\log \frac{Io}{I} = \frac{\varepsilon' m}{d^2}.$$

Das Intensitätsverhältnis des eingestrahlten Lichtes zum ausgestrahlten ist das Maß der Farbtiefe. Wie man aus der abgeleiteten Gleichung ersieht, ist sie unter den vorausgesetzten Versuchsverhältnissen wirklich unabhängig vom Lösungsvolumen und für einen bestimmten Farbstoff beim gleichen Gefäßdurchmesser nur eine Funktion der gelösten, absoluten Menge.

korrekturen die Anwendungsmöglichkeit des Gebrauchstiters. Die Kurven sind für verschiedene Werte von bn unter den Annahmen von $\Delta = \Delta'$ und $F = 0{,}05\%$ mit Hilfe der Ungleichung 1 berechnet. Der Wert von F ist so gewählt worden, daß die übliche, 0,1%ige Analysengenauigkeit der einzelnen Bestimmungen gesichert ist. Im Diagramm sind die vernachlässigten Indikationskorrekturen, in 10^{-5} *mg*-Äquivalenteinheiten berechnet, als Ordinaten und die Grenzwerte des prozentualen Unterschiedes zwischen dem Maßlösungsverbrauch der Titerstellung und den Bestimmungen als Abszissen aufgetragen. Die gleich bezeichneten, also zusammengehörenden Kurvenäste begrenzen folglich die Bedingungen der zulässigen Vernachlässigung gleich großer Indikationskorrekturen. Die für negative Werte von Δ berechneten Kurvenäste sind einfachheitshalber nicht dargestellt, da sie nur Spiegelbilder der mit positiven Δ-Werten berechneten Kurven sind. Um eine bessere Übersicht zu bieten, sind die den kleinsten, zulässigen Maßlösungsverbrauch bestimmenden Kurvenäste mit voller Linie, die den größten Wert von x anzeigenden mit unterbrochener Linie gekennzeichnet.

Aus dem Diagramm ist deutlich ersichtlich, daß die Anwendung des Gebrauchstiters eher zulässig ist, wenn bei den Bestimmungen der Verbrauch an Maßflüssigkeit den der Titerstellung übertrifft. Um ein deutlicheres Bild zu erhalten, seien nachstehend die Größen einiger Indikationskorrekturen mitgeteilt. Nach Versuchen von J. Mika[1]) benötigt man bei günstigen Arbeitsverhältnissen, um eine farblose Lösung im Vergleich mit einer ebenfalls farblosen Flüssigkeit eben wahrnehmbar zu färben, etwa $6 \cdot 10^{-5}$ *mg*-Äqu/*qcm* Kaliumpermanganat, etwa $2 \cdot 10^{-5}$ *mg*-Äqu *qcm* Jodstärke, usw. Es sind also beim Gebrauch von Kochbechern[2]) mit einem Inhalt von

250 *ccm* (50 *mm* Außendurchmesser) $108 \cdot 10^{-5}$ *mg*—Äqu $KMnO_4$,
$36 \cdot 10^{-5}$ *mg*—Äqu J
400 *ccm* (60 *mm* Außendurchmesser) $158 \cdot 10^{-5}$ *mg*—Äqu $KMnO_4$,
$53 \cdot 10^{-5}$ *mg*—Äqu J
600 *ccm* (70 *mm* Außendurchmesser) $218 \cdot 10^{-5}$ *mg*—Äqu $KMnO_4$,
$73 \cdot 10^{-5}$ *mg*—Äqu J

zur eben sichtbaren Färbung erforderlich. Bei weniger günstigen Versuchsverhältnissen (z. B. Bestimmung des Titrationsendpunktes ohne Benutzung einer Vergleichslösung, oder bei künstlichem Licht, Titrationen in Anwesenheit eines anderen farbigen Stoffes usw.) wird natürlich die Menge des eben färbenden Reagenses noch größer. Allgemein muß man mit einer die obigen Werte übertreffenden Indikationskorrektur rechnen, wenn die Titrationen nur mit der üblichen Sorgfalt durchgeführt werden. Berücksichtigt man auch diesen Umstand und nimmt man an, daß die

[1]) Diese Ztschrft. 78, 270 und 277 (1929).
[2]) Es wurden die Normalmaße nach Din-Denog berücksichtigt.

vernachlässigten, gleich großen Indikationskorrekturen etwa um 50% größer sind, betrachtet man weiter die Kurven nb = 5 und nb = 2,5, so ergibt sich, daß die Anwendung des Gebrauchstiters einen unter 0,05% liegenden Fehler verursacht, und daher bei mit 0,1 n-Maßlösung durchgeführten Titrationen zulässig ist, wenn bei den einzelnen Bestimmungen mindestens etwa die Hälfte der zur Titerstellung angewendeten Maßlösungsmenge verbraucht wird. Die Kurve nb = 50 zeigt, daß, abgesehen von sehr geringem Maßlösungsverbrauch, der Gebrauchstiter der 1 n-Maßflüssigkeiten immer anwendbar ist. Wird dagegen die Titration mit 0,01 n-Maßlösung durchgeführt, so ist die Anwendung des Gebrauchstiters laut Kurve nb = 0,5 beschränkter. Es scheint günstiger zu sein, wenn man in diesem Fall mit dem korrigierten Titer der Lösung rechnet und lieber den jeweiligen Verbrauch an Maßflüssigkeit mit einer entsprechenden Indikationskorrektur richtig stellt. Das gleiche gilt, aber in noch gesteigertem Maß, für die Mikrobestimmungen. Werden nämlich diese Titrationen mit einer entweder 0,01 n- oder 0,1 n-Maßlösung durchgeführt, deren Titer mikrochemisch am zweckmäßigsten durch Titration von etwa 0,05 *mg*-Äquivalent Urtitersubstanz bestimmt worden ist, so begrenzt in beiden Fällen die zulässige Anwendung des Gebrauchstiters die mit nb = 0,05 bezeichnete Kurve. Da bei jeder richtig durchgeführten Mikrotitration wegen der entsprechend genauen Bestimmung des Titrationsendpunktes die Anwendung einer Vergleichslösung benötigt wird, ist es zur Vermeidung eines Übertitrierens zweckmäßig, als Titrationsendpunkt nicht die eben sichtbare Färbung zu wählen, sondern einen tieferen Farbton. Es bewährte sich z. B. bei den mikro-permanganometrischen Bestimmungen die durch $11{,}7 \cdot 10^{-5}$ *mg*-Äqu./*qcm* Permanganat hervorgerufene Farbe[1]). Verwendet man, je nachdem man mit 0,01 n- oder 0,1 n-Maßlösung titriert, 1,4 *cm* oder 1,0 *cm* breite Titrationsgefäße[2]), so wird die Indikationskorrektur $18 \cdot 10^{-5}$, bezw. $9 \cdot 10^{-5}$ *mg*-Äquivalente. Es ist daher zur zulässigen Vernachlässigung der obigen Indikationskorrekturen erforderlich, daß bei den Bestimmungen der Verbrauch an 0,01 n-Permanganatlösung 4,4—5,8 *ccm*, bezw. an 0,1 n-Lösung 0,39—0,66 *ccm* sei, wenn — wie üblich — die Titerstellung mit etwa 5 *ccm* 0,01 n-, bezw. 0,5 *ccm* 0,1 n-Maßflüssigkeit erfolgte. Die Anwendung des Gebrauchstiters wäre also wirklich sehr beschränkt.

Bei vielen maßanalytischen Bestimmungen gelingt es mit keiner Maßnahme, zu erreichen, daß die Indikationskorrektur mit der der Titerstellung gleich sei. Man denke nur an die neutralisationsanalytischen Titrationen, wo es praktisch undurchführbar ist, die Titrationen immer

[1]) J. Mika, diese Ztschrft. **78**, 271 (1929).

[2]) Vergl. J. Mika, diese Ztschrft. **78**, 290 (1929); Mikrochemie **10**, 395 (1931).

mit einem solchen Titrierexponenten zu beenden, bei dem die Indikationskorrektur eben mit der der Titerstellung gleich wäre, da bekanntlich die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der vollständig neutralisierten, schwachen Säuren und Basen nicht nur von der Dissoziationskonstante, sondern auch von der Konzentration des Reaktionsproduktes abhängig ist. Obgleich dem Arbeiten mit dem Gebrauchstiter der Gedanke zugrunde liegt, daß die bei der Titerstellung und bei den Bestimmungen entstandenen Titrierfehler sich gegenseitig ausgleichen, soll doch untersucht werden, ob die Anwendung des Gebrauchstiters auch dann möglich ist, wenn die vernachlässigten Korrekturen ungleich bleiben.

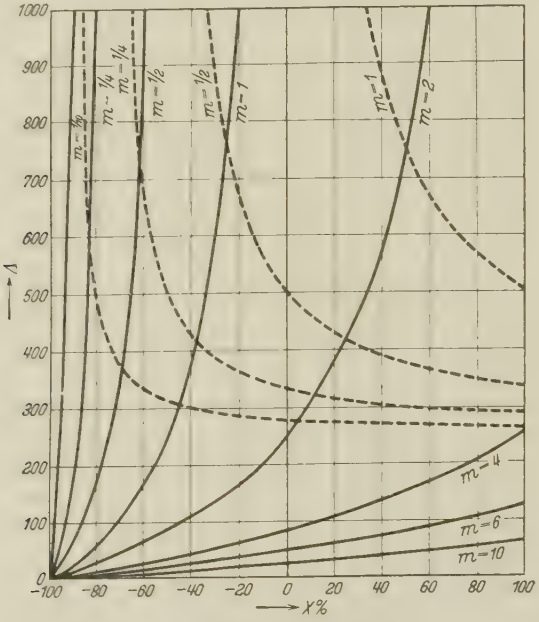


Abb. 33.

Besitzt bei einer Bestimmung die Indikationskorrektur einen m-fach größeren Wert, wie die bei der Titerstellung der benutzten Maßlösung vernachlässigte — ist also $\Delta' = m\,\Delta$ —, so erhält man aus Ungleichung 1 nach Vernachlässigung des geringen Wertes von F neben 100, die Bedingung der zulässigen Anwendung des Gebrauchtiters

$$\frac{100\,\Delta\,(m-1) - Fbn}{\Delta + 0{,}01\,Fbn} < x < \frac{100\,\Delta\,(m-1) + Fbn}{\Delta - 0{,}01\,Fbn} \quad \ldots . 2)$$

Nimmt man, um die übliche Analysengenauigkeit von 0,1% zu sichern, wieder an, daß $F = 0{,}05\%$ ist, so kann man z. B. für den Fall, daß $b = 5$ ist, die in Abb. 33 und 34 ersichtlichen Diagramme berechnen. Diese fassen also bei verschiedenen Werten von m die Anwendungsmöglich-

keiten des Gebrauchstiters unter der Bedingung zusammen, daß bei der Titerstellung von der benutzten 0,1 n-Maßlösung etwa 50 *ccm* verbraucht wurden. Dabei zeigt Abb. 33 die mit positiven, Abb. 34 die mit negativen m-Werten berechnete Kurvenschar. Übrigens sind die bei der Titerbestimmung vernachlässigten Indikationskorrekturen wieder, in 10^{-5} *mg*-Äquivalenteinheit berechnet, als Ordinaten und die Grenzwerte des prozentuellen Unterschiedes zwischen den Maßlösungsverbrauchen der Titerstellung und der Bestimmungen als Abszissen aufgetragen. Die mit voller Linie gezeichneten Kurven bestimmen die kleinsten, die unter-

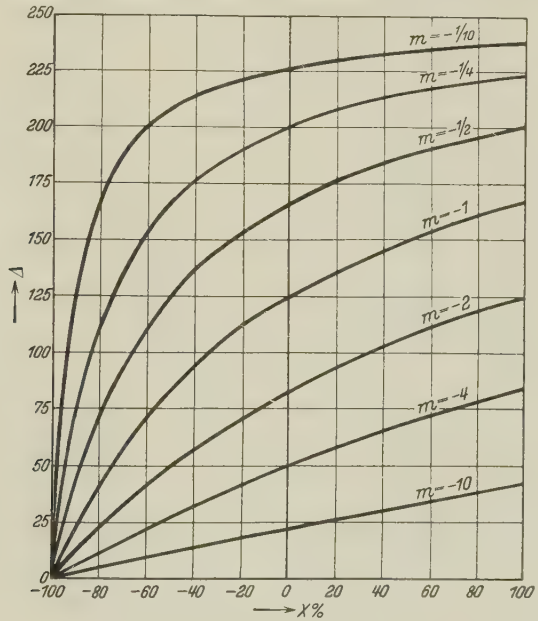


Abb. 34.

brochen gezeichneten die größten zulässigen Verbrauche an Maßlösung. Die für negative Werte von Δ berechneten Kurvenäste sind einfachheitshalber nicht dargestellt, da sie wieder nur Spiegelbilder der entsprechenden, eingezeichneten Kurven sind.

Es sei bemerkt, daß man die beiden Diagramme auch bei anderen Werten von bn einfach verwenden kann. Aus den Ungleichungen 2 läßt sich nämlich berechnen, daß die Grenzwerte von Δ

$$\pm \Delta = \frac{\text{Fbn}\,(0{,}01\,x + 1)}{100\,(m - 1) - x} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 3)$$

sind. Besitzt also bn nicht den Wert von 5, so sind die Δ-Werte $\frac{bn}{5}$ mal größer, bezw. kleiner als die entsprechenden, unter der Voraussetzung bn = 5 berechneten. Folglich sind die Diagramme der Abb. 33 und 34

gültig, wenn man bei bn = 50 die Abszissenwerte als in einer Einheit von 10^{-4} *mg*-Äqu., bei bn = 0,5 in 10^{-6} *mg*-Äqu. usw. berechnet betrachtet.

In ähnlicher Weise kann man die Diagramme auch dann verwenden, wenn statt des durch Vernachlässigung der Indikationskorrektur entstandenen Fehlers F = 0,05% ein anderer Wert zugelassen wird. In diesem Fall behalten die Diagramme ihre Gültigkeit, wenn das Maß der Abszissenachse mit F/0,05 multipliziert wird. Z. B. bei F = 0,5% muß man daher die abgelesenen Δ-Werte in 10^{-4} *mg*-Äqu-Einheit rechnen. Dies bedeutet, daß die bei F = 0,05% für 1 n-Maßflüssigkeit bestimmten Bedingungen der zulässigen Anwendung des Gebrauchstiters auch für die Titration mit 0,1 n-Maßlösung gelten, wenn ein Fehler von F = 0,5% gestattet ist.

Das in Abb. 33 (S. 406) dargestellte Diagramm zeigt deutlich, daß die Anwendung des Gebrauchstiters um so beschränkter zulässig ist, je mehr sich die bei der Titerstellung und die bei den einzelnen Bestimmungen vernachlässigte Indikationskorrektur voneinander unterscheiden. Beim Vergleich der Diagramme der Abb. 33 und 34 fällt auf, daß es bezüglich der Anwendungsmöglichkeit besonders ungünstig ist, wenn m ein negativer Wert ist, d. h. die unberücksichtigten Korrekturen ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzen, also wenn die Titration der Urtitersubstanzen vor, die des zu bestimmenden Stoffes nach dem Äquivalenzpunkt, oder entgegengesetzt beendet wird. In diesem Falle ist es ausgesprochen nachteiliger, wenn die vernachlässigte Indikationskorrektur der einzelnen Bestimmungen nicht nur im absoluten Sinn, sondern auch im Vergleich zu der der Titerstellung einen größeren Wert besitzt. Je größer aber dabei der Verbrauch an Maßflüssigkeit ist, desto eher ist es statthaft, das Analysenresultat mit dem Gebrauchstiter zu berechnen.

Es scheint sehr lehrreich zu sein, wenn mit Hilfe der obigen Diagramme nicht nur die allgemeinen Folgerungen besprochen werden, sondern wenn man auch einige praktische Fälle der Maßanalyse untersucht. Ein gutes Beispiel ist hierzu die Neutralisation der starken Basen mit einer starken Säure in Anwesenheit von verschiedenen Indikatoren. Es ist aus den Untersuchungen von J. M. Kolthoff[1]) bekannt, daß man in 100 *ccm* Wasser zum Hervorrufen der

orange	Farbe des	Methylorange	einen	Säureüberschuß	von $1000 \cdot 10^{-5}$ *mg*-Äqu.
roten	„ „	Methylrotes	„	„ „	$160 \cdot 10^{-5}$ „ „
gelben	„ „	„	„	„ „	$16 \cdot 10^{-5}$ „ „
orange	„ „	Phenolrotes	„	„ „	$0 \cdot 10^{-5}$ „ „
rosa	„ „	Phenolphthaleins	„	Basenüberschuß „	$160 \cdot 10^{-5}$ „ „

usw. benötigt. Hat man also bei der Titerstellung einer stark sauren Maßflüssigkeit auf eine starke Base, z. B. bis zur roten Farbe des Methylrotes titriert, so beträgt bei einem Titrationsendvolumen von 100 *ccm* die

[1]) Die Maßanalyse II, S. 69 (1928).

Indikationskorrektur $-160 \cdot 10^{-5}$ *mg*-Äqu. (Die Titration wurde nämlich nach dem Äquivalenzpunkt beendet!) Es sei nun untersucht, inwiefern es bei verschiedener Normalität der Maßlösung zulässig ist, den in solcher Weise bestimmten Gebrauchstiter, z. B. in Anwesenheit von Methylorange-Indikator zur Titration von starken Basen zu verwenden. Dabei soll vorausgesetzt sein, daß man bei der Titerstellung etwa 50 *ccm* Maßflüssigkeit verbraucht hat und bei den Bestimmungen das Titrationsendvolumen ebenfalls etwa 100 *ccm* ist. Da in diesem Fall

$$m = \frac{\Delta'}{\Delta} = \frac{-1000 \cdot 10^{-5}}{-160 \cdot 10^{-5}} \approx 6$$

ist, bestimmt die kleinsten, zulässigen Maßlösungsverbrauche die in Abb. 33 (S. 406) ersichtliche, mit m = 6 bezeichnete Kurve. Wird die Bestimmung mit 1 n-Maßflüssigkeit durchgeführt, ist also bn = 50, so müssen nach vorangehenden Auseinandersetzungen die Abszissenwerte in 10^{-4} *mg*-Äquivalenteinheit berechnet werden. Berücksichtigt man daher den Wert von $\Delta = 16$, so ergibt sich, daß die Berechnung von Analysenresultaten mit dem Gebrauchstiter der 1 n-Maßflüssigkeit nur dann zulässig ist, wenn zur Titration der zu bestimmenden starken Base von der Maßflüssigkeit höchstens ein um etwa 60% kleineres Volumen benötigt wurde, wie bei der Titerstellung der benutzten Maßlösung, wenn also der Verbrauch an Maßlösung mindestens etwa 20 *ccm* war. Bei 0,1 n-Maßflüssigkeit (bn = 5, daher $\Delta = 160$) ist nach dem Diagramm die Anwendung des Gebrauchstiters überhaupt unzulässig. Bezüglich der Anwendungsmöglichkeit des Gebrauchstiters sind die Verhältnisse auch dann nicht bedeutend günstiger, wenn umgekehrt die Titerstellung in Anwesenheit von Methylorange, die Bestimmungen dagegen mit Hilfe von Methylrot-Indikation durchgeführt werden. Obzwar Abb. 33 (S. 406) keine mit $m = {}^1/_6$ bezeichnete Kurve enthält, zeigt mit Berücksichtigung von $\Delta = 100$, bezw. $\Delta = 1000$ der Verlauf der Kurven $m = {}^1/_4$ und $m = {}^1/_{10}$ Kurven deutlich, daß bei 1 n-Maßflüssigkeit die Vernachlässigung der Indikationskorrekturen fast nie einen um 0,05% größeren Fehler verursacht, dagegen gelingt es bei Gebrauch einer 0,1 n-Säure nur recht beschränkt, innerhalb der obigen Fehlergrenzen zu bleiben. Ein anderes Beispiel: Häufig findet man in den analytischen Werken zur Titration einiger starker Basen auch die Phenophthalein-Indikation empfohlen. Wird dabei zur Bestimmung eine 1 n-Maßlösung verwendet, so verursacht nach dem in Abb. 34 (S. 407) ersichtlichen Diagramm das Berechnen des Analysenresultates mit dem Gebrauchstiter auch dann keine Bedenken, wenn man bei der Titerstellung Methylorange als Indikator benutzt hat. Berücksichtigt man nämlich, daß in diesem Fall

$$m = \frac{+160 \cdot 10^{-5}}{-1000 \cdot 10^{-5}} \approx -{}^1/_6,$$

also $\Delta = 100$ ist, so ist bei den Bestimmungen auch eine Abweichung bis zu 90% des Maßlösungsverbrauches von dem der Titerstellung zulässig. Dagegen kann man sogar die mit Hilfe von Methylrot eingestellte 0,1 n-Maßlösung nur dann verwenden, wenn man bei der Titration des zu bestimmenden Stoffes etwa die doppelte Menge der zur Titerstellung benutzten Maßlösungsmenge verbraucht.

Es sei aber bemerkt, daß nicht nur die in obigen Beispielen geschilderten Umstände eine wesentliche Einschränkung der zulässigen Anwendung des Gebrauchstiters verursachen, sondern es genügt, wenn sich bei den Bestimmungen nur das Titrationsendvolumen von dem der Titerstellung etwas wesentlicher unterscheidet. Es ist nämlich leicht einzusehen, daß sich bei den neutralisationsanalytischen Bestimmungen die Größe der Indikationskorrektur unter sonst gleichen Umständen mit dem Titrationsendvolumen linear ändert, da bekanntlich ein bestimmter Indikationseffekt durch eine bestimmte Konzentration der Wasserstoff-Ionen hervorgerufen wird. Ist das Titrationsendvolumen bei einer Bestimmung z. B. doppelt so groß, wie es bei der Titerstellung der benutzten Maßlösung war, so ist das Verhältnis der Indikationskorrekturen $m = 2$, usw. Wie in dieser Weise mit zunehmendem Probenvolumen die Anwendungsmöglichkeit des Gebrauchstiters beträchtlich verringert wird, das zeigt Abb. 33 (S. 406) deutlich.

Schließlich soll noch untersucht werden, unter welchen Bedingungen es zulässig ist, den Gebrauchstiter zur Auswertung von genau bis zum Äquivalenzpunkt titrierten Bestimmungen zu verwenden, bezw. mit dem absoluten, oder korrigierten Titer das Resultat einer solchen Titration zu berechnen, bei welcher der Indikationsfehler unberücksichtigt blieb.

Im ersten Fall ist $\Delta' = 0$, folglich ebenfalls auch $m = 0$. Berücksichtigt man dies, so ergibt sich aus Gleichung 3, daß höchstens

$$\pm \Delta = \frac{Fbn}{100} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 4)$$

sein darf. Ist also bei einer Titration die mit dem zu bestimmenden Stoff äquivalente Menge der Maßlösung genau bekannt, so darf man zur Berechnung des Analysenresultates den Gebrauchstiter nur dann verwenden, wenn der Unterschied zwischen dem Gebrauchs- und dem korrigierten Titer der Maßflüssigkeit relativ höchstens F% ist. Diese relative Abweichung ist natürlich bei jedem Verbrauch an Maßflüssigkeit ebenso groß wie der durch die Verwendung des Gebrauchstiters entstandene Fehler. Der letztere stört die Genauigkeit der mit 1 n-Maßlösung durchgeführten Titrationen im allgemeinen nicht. Wird aber eine 0,1 n-Maßflüssigkeit verwendet, so ist bei der Titerstellung höchstens eine unberücksichtigte Indikationskorrektur von $\Delta = 250 . 10^{-5}$ *mg*-Äqu. statthaft, wenn man zur Titration der Urtitersubstanzen etwa 50 *ccm* Maßlösung verbraucht

hat und für den durch Vernachlässigung der Indikationskorrekturen entstandenen Fehler höchstens einen Wert von $F = 0{,}05\%$ zuläßt. Bei Titrationen mit 0,01 n-Maßlösung, bei mikrochemisch eingestellten Maßflüssigkeiten, ist die Anwendung des Gebrauchstiters nur ausnahmsweise möglich, da man bei der Titerstellung höchstens eine Indikationskorrektur von $\Delta = 25.10^{-5}$, bezw. $2{,}5.10^{-5}$ *mg*-Äqu. vernachlässigen kann.

Entspricht die zur Titerstellung verbrauchte Menge der Maßlösung genau der eingewogenen Urtitersubstanz, ist also $\Delta = 0$, so erhält man aus Ungleichung 1, daß man bei der Titration des zu bestimmenden Stoffes die Indikationskorrektur nur dann vernachlässigen kann, wenn sie den Wert von

$$\pm \Delta' = \frac{Fbn\,(0{,}01\,x + 1)}{100} \quad \ldots\ldots\ldots\ 5)$$

nicht übertrifft. Wie ersichtlich, ändert sich der noch vernachlässigbare Wert von Δ' linear mit x. Es ist also bei einer Berechnung des Titrationsresultats mit Hilfe des absoluten, bezw. korrigierten Titers die Vernachlässigung einer um so größeren Indikationskorrektur möglich, je größer die verbrauchte Menge der Maßlösung war. Bei $x = 0$ ist $\pm \Delta' = \frac{Fbn}{100}$. Ist also bei einer Bestimmung der Verbrauch an Maßlösung mit dem der Titerstellung gleich, so gelten bezüglich der zulässigen Vernachlässigung der Indikationskorrektur dieselben Bedingungen wie im vorangehenden Absatz.

Als Zusammenfassung der besprochenen Tatsachen kann man bemerken, daß die Anwendung des Gebrauchstiters um so beschränkter zulässig ist:

a) je größer die unberücksichtigten Indikationskorrekturen sind,

b) je mehr sich die bei der Titerstellung und die bei den einzelnen Bestimmungen vernachlässigten Indikationskorrekturen voneinander unterscheiden,

c) je verdünnter die Maßlösung ist,

d) je geringer die Menge der titrierten Urtitersubstanz und schließlich

e) je größer die erwünschte Analysengenauigkeit ist.

Will man erreichen, daß die Vernachlässigung der Indikationskorrekturen höchstens einen Fehler von 0,05% verursacht, so ist zur Berechnung der Analysenresultate der Gebrauchstiter der 1 n-Maßlösungen (abgesehen von den extremen Versuchsverhältnissen) immer geeignet, der der 0,1 n-Maßflüssigkeit aber nur in günstigen Fällen. Hierüber geben die Diagramme (Abb. 32—34) sofort Aufschluß. Bei

Titrationen mit 0,01 n-Maßlösung und bei Mikrobestimmungen empfiehlt es sich, die Indikationskorrekturen nie zu vernachlässigen. Ist ein Fehler von 0,5% zulässig, dann gilt das bezüglich der Verwendung von 1 n-, bezw. 0,1 n-Maßlösung Gesagte auch bei Gebrauch der 0,1 n-, bezw. 0,01 n-Maßflüssigkeiten.

Qualitativer Nachweis des Wismuts mit schwefelhaltigen organischen Reagenzien.

II. Mitteilung.[1])

Nachweis mit Phenyldithiobiazolonsulfhydrat.

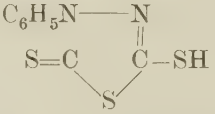
Von

J. V. Dubský und J. Trtílek.

Aus dem Chemischen Institut für analytische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn.

[Eingegangen am 13. Januar 1934.]

Wäßrige oder alkoholische Lösungen des Kaliumsalzes von Phenyldithiobiazolonsulfhydrat ($C_8H_6N_2S_3$) reagieren mit Wismutsalzlösungen



unter Bildung von orangeroten, roten bis rostbraunen Niederschlägen. Diese Reaktion ist für die Wismutsalze ebenso charakteristisch, wie die des Dimercaptothiodiazols[2]), nicht aber spezifisch, da auch mit den anderen Kationen (anders gefärbte) Niederschläge entstehen: mit $Ag^{\cdot}$ hellgelb, mit $Pb^{\cdot\cdot}$ kanariengelb, mit $Hg^{\cdot\cdot}$ gelb, mit $Cu^{\cdot\cdot}$ braungelb, mit $Cd^{\cdot\cdot}$ weiß, mit $Ni^{\cdot\cdot}$ schmutzig grün, mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ schmutzig gelbgrün, mit $Sn^{\cdot\cdot}$ braungelb, mit $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ gelb gefärbte Niederschläge.

Die Belastung des Thiazolringes mit einer Phenylgruppe führt nur zu einer mäßigen Vertiefung der lebhaft roten Wismutsalzfärbung. Sind die Lösungen der Wismutsalze zu sauer, so verwendet man nur einige Tropfen der sehr verdünnten wäßrigen Lösung des Reagenses, um die Ausscheidung des freien Sulfhydrats zu vermeiden. Das weiße Sulfhydrat oxydiert sich an der Luft zu gelbem Disulfid, dessen Farbe von der charakteristischen Wismutsalzfärbung jedoch recht verschieden ist; aber

[1]) I. Mitteilung: Diese Ztschrft. **96**, 267 (1934).

[2]) Dimercaptothiodiazol sowie das Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats werden von der Firma Dr. Th. Schuchardt, Görlitz, in den Handel gebracht unter den Namen Wismutiol I und Wismutiol II.

diese Ausscheidung bewirkt dennoch eine Erniedrigung der Empfindlichkeit der charakteristischen Reaktion.

Die mit den Wismutsalzen entstehenden Niederschläge besitzen keine einheitliche Zusammensetzung, so daß die Isolierung von reinen Verbindungen gewisse Schwierigkeiten bietet. Die rote Verbindung wurde als das reine Salz von der Zusammensetzung $Bi(Th)_2Cl$[1]) sowie $Bi(Th)_3.2\,H_2O$ erhalten. Die Analysen von orangegelben Niederschlägen haben keine befriedigenden Resultate geliefert. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hier ein Isomeriefall zwischen der roten und gelben Verbindung vorliegt.

Als Reagens verwendet man eine Lösung von 1,3 *g* $C_8H_5N_2S_3K$ in 50 *ccm* kaltem Wasser. Die Erfassungsgrenze bei wäßrigen, schwach sauren Lösungen des Wismutchlorids ist 0,0012 *mg*, die Empfindlichkeitsgrenze 1:28000. Für die Tüpfelreaktion verwendet man am besten eine weiße Tüpfelplatte.

Experimenteller Teil.

Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats [dargestellt nach M. Busch[2])]. 9,8 *ccm* Phenylhydrazin wurden mit 53 *ccm* Alkohol verdünnt und mit 19 *ccm* Schwefelkohlenstoff in der Kälte versetzt. Es bildete sich ein Krystallbrei des Kaliumsalzes der Phenylsulfocarbazinsäure, der auf dem Wasserbad in alkoholischer Kalilauge (12 *g* Kaliumhydroxyd in 76 *ccm* absol. Alkohol) gelöst wurde. Die zuerst gelblichrote Färbung des Reaktionsgemisches verfärbte sich beim Sieden gelb. Dann wurde das Gemisch noch 10 Stunden am Rückflußkühler erwärmt und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Abkühlen gelbliche, feine Nädelchen des Rohproduktes mit 70% Ausbeute (14,5 *g*) aus. Das Produkt läßt sich leicht aus heißem Alkohol 2mal umkrystallisieren und bildet dann weiße, feine Nädelchen, die bei 250° C schmelzen; die dabei entstehende braune Flüssigkeit siedet bei etwa 260° und zersetzt sich über 300° C. Analysiert wurde ein Präparat, das bei 70° getrocknet wurde.

9,01 *mg* Substanz: 0,003 *ccm* N (15°, 740 *mm*) . . . . 10,28% N
Berechnet für $C_8H_5N_2S_3K$ . . . . . 10,60% N

Freies Phenyldithiobiazolonsulfhydrat erhält man aus den wäßrigen Lösungen des oben erwähnten Kaliumsalzes durch Ansäuern mit Salzsäure in Form von wasserunlöslichen Schuppen, die in Alkohol und Äther leicht löslich, an der Luft aber weniger beständig sind, da die Oxydation zu gelbem Disulfid bald stattfindet.

Wismutsalze. a) Die Ausscheidung aus wäßrigen Lösungen: In einer ganzen Reihe von Versuchen haben wir orange, orangerot bis rot

[1]) $Th = C_8H_5N_2S_3$.
[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **27**, 2510 (1894).

gefärbte Wismutsalze hergestellt, die mit basischen Wismutsalzen oder mit freiem Biazolonsulfhydrat (aus sauren Lösungen) verunreinigt waren. Das beste Resultat haben wir folgendermaßen erhalten: 1,05 *g* Wismutchlorid ($^1/_{300}$ Mol) wurde unter Zugabe von 2 n-Salzsäure in Wasser gelöst und in der Wärme mit einer Lösung von 2,6 *g* $C_8H_5N_2S_3K$ versetzt. Der orangerote Niederschlag wurde mit warmer verdünnter Salzsäure und mit Äther gewaschen. Unter Einwirkung von Äther ging ein Teil des Niederschlags in Lösung, der Rest bildete eine klebrige, intensiv rote Masse, die auf dem Tonteller getrocknet und dann zerrieben wurde. Die Substanz ist chlorfrei, bei 100° geht sie in eine klebrige Masse über, die sich allmählich verdunkelt und bei 230° schmilzt.

0,1328 *g* Substanz: Verlust bis 100°: 0,0041 . . . . . 3,09%
0,1328 *g* Substanz: 0,0334 *g* Bi_2O_3 . . . . . 22,55% Bi
9,28 *mg* Substanz: 0,752 *ccm* N (20°, 751 mm) . . . . 9,33% N
Berechnet für $Bi(C_8H_5N_2S_3)_3 . 2\,H_2O$ (M. G. 920): 3,91% H_2O, 22,71% Bi, 9,13% N. Gefunden: 1 Bi: 6,17 N.

b) Aus alkoholischer Lösung: Aus einer Lösung von 2,6 *g* des Kaliumsalzes (100 *ccm* Wasser) wurde durch Zugabe von 2 *ccm* konz. Salzsäure freies Sulfhydrat frisch bereitet, in verdunkeltem Raum schnell abgesaugt, mit etwa 10 *ccm* Wasser gewaschen und in 50 *ccm* Alkohol gelöst. So kann man die Oxydation des Sulfhydrats, die durch Licht katalysiert ist, fast ganz vermeiden. Mit dieser Lösung wurden zwei Präparate hergestellt:

1. Zu 25 *ccm* alkoholischer Lösung des Sulfhydrats wurde tropfenweise eine alkoholische Lösung von Wismutchlorid zugegeben. Es bildete sich zuerst ein orangeroter Niederschlag, der allmählich die orange bis rote Farbe annahm. Es wurde etwas mehr als $^1/_{1000}$ Mol. $BiCl_3$ verbraucht. Durch Erwärmen konnte man die rote Substanz in eine gelbe Modifikation umwandeln, die beim Abkühlen wieder in rote Substanz überging. Die Versuche, durch heiße Filtration die gelbe Modifikation zu isolieren, blieben erfolglos, da diese allmählich in die rote übergeht. Die rote Substanz, die ein einheitliches Aussehen besitzt, wurde in der Kälte abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, besonders beim Erwärmen. In der Capillare wird die Substanz bei etwa 120° schmierig und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 230°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 60° getrocknet.

0,0838 *g* Substanz: 0,0279 *g* Bi_2O_3 . . . . . 29,85% Bi
8,78 *mg* Substanz: 0,670 *ccm* N (19°, 730 mm) . . . . 8,57% N
11,62 *mg* Substanz: 2,41 *mg* AgCl . . . . . 5,13% Cl
Berechnet für $Bi(C_8H_5N_2S_3)_2Cl$ (M. G. 694,5): 30,09% Bi, 8,06% N, 5,11% Cl.
Gefunden: Bi : Cl : N = 1 : 1,01 : 4,28.

Aus der Mutterlauge krystallisierten am nächsten Tage gelbe Nädelchen von mit Wismutchlorid verunreinigtem Disulfid aus (gefunden: 2,22% Bi).

2. Die alkoholische Wismutchloridlösung wurde so lange zur alkoholischen Biazolonsulfhydratlösung zugefügt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr auflöste; alsdann wurde noch ein Überschuß von 1 *ccm* Wismutchloridlösung zugegeben. Der orangegelbe Niederschlag wurde kalt abgesaugt, mit mäßig warmem Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Orangegelbes Pulver, das durch Erwärmen rote Farbe annimmt, bei etwa 140° in eine rote schmierige Masse übergeht und bei 235° sich zersetzt. Es ist kaum eine reine Verbindung (gefunden: 24,66% Bi, 7,76% N, 1,26% Cl. Bi:N = 1:4,70).

Kupfersalz: Aus Kupferacetatlösung entsteht in der Wärme eine ockergelbe Verbindung von der Zusammensetzung

$$2\,[Cu^{I}(C_8H_5N_2S_3)].C_8H_6N_2S_3$$

Gefunden: 16,18% Cu, 10,50% N, 0,59% H_2O.
Berechnet: 15,82% Cu, 10,45% N.

In der Kälte entsteht das braungelbe Dihydrat:

Gefunden: 14,93% Cu, 10,13% N, 1,09% H_2O (100°), 15,09% Cu.
Berechnet: 15,14% Cu, 10,01% N, 4,29% H_2O für das Dihydrat der oben erwähnten Verbindung.

Bariumsalz: Krystallisiert in schönen farblosen, wasserlöslichen Nädelchen von der Zusammensetzung $Ba(C_8H_5N_2S_3)_2.6\,H_2O$.

Gefunden: 19,64% Ba, 7,98% N, 14,71% H_2O.
Berechnet: 19,76% Ba, 8,05% N, 15,53% H_2O.

Eine neue colorimetrische Bleibestimmungsmethode.

Von

Dr. S. Feinberg.

[Eingegangen am 13. Januar 1934.]

Das Prinzip der nachstehend beschriebenen Methode besteht darin, daß das Blei in molybdänsaures Blei übergeführt wird und nach Auflösung desselben das Molybdän in der Lösung colorimetrisch bestimmt wird. Es handelt sich demnach um eine indirekte colorimetrische Bleibestimmung.

Besonders eignet sich die Methode für die Bestimmung kleiner Bleimengen, die in Form von Bleisuperoxyd elektrolytisch auf der Anode niedergeschlagen worden sind und die zu gering sind, um gewichtsmäßig mit ausreichender Genauigkeit festgestellt werden zu können.

Sie kann aber auch in einer Reihe anderer Fälle mit Erfolg angewendet werden. So kann man z. B. kleine Niederschläge von schwefelsaurem

Blei in essigsaurem Ammonium auflösen, das Blei als Molybdat fällen und, wie weiter unten beschrieben, colorimetrisch bestimmen.

Es können nach dieser Methode Bleimengen von etwa 0,10 *mg* bis 1,5—1,7 *mg* bestimmt werden.

Die Bestimmung des Bleis in dem auf der Anode elektrolytisch niedergeschlagenen Superoxyd gestaltet sich folgendermaßen:

Die in einem kleinen Becherglas befindliche Anode wird tropfenweise mit verdünnter Salzsäure (1:1) benetzt und mit heißem, mit Salzsäure angesäuerten Wasser nachgespült. Bei dieser Behandlung wird eine rasche Auflösung des Niederschlags erzielt.

Die Bleilösung wird auf etwa 35—40 *ccm* mit Wasser aufgefüllt, mit Ammoniak neutralisiert, und darauf mit 15—20 Tropfen Essigsäure angesäuert. Das Blei wird in der bis zur Siedehitze erwärmten Lösung mit 10—15 *ccm* einer 0,5%igen Ammonmolybdatlösung gefällt. Nach 4 bis 5 Minuten Kochen ballt sich der Niederschlag so weit zusammen, daß er filtriert werden kann. Man benutzt am zweckmäßigsten ein Filter aus einem Bausch feuchter Filtrierpapiermasse, die lose über die Öffnung des Trichterrohres gelegt wird[1]).

Nach 5—6fachem Auswaschen mit heißem, mit Essigsäure angesäuerten Wasser wird der Niederschlag auf dem Filter in kochend heißer Schwefelsäure von 10 Volum-% aufgelöst. Es genügt, zu diesem Zweck Trichter und Filter etwa 7—8mal mit je 4—5 *ccm* der Säure abzuspülen, wobei etwa 50—60 *ccm* Säure verwendet werden dürfen. Die Lösung wird in dem zuvor benutzten Becherglas aufgefangen, unter dem Wasserhahn abgekühlt und in einen Colorimetriercylinder umgefüllt. Nun werden nacheinander 10 *ccm* 5%iger KCNS-Lösung und 5 *ccm* einer 10%igen Lösung von $SnCl_2$ in verdünnter Salzsäure (1:4) zugegeben, wobei jeweilig nach Zugabe der Reagenzien umgeschüttelt wird. Die Lösung wird auf ein Volumen von 100 *ccm* mit Schwefelsäure von 10 Volum-% aufgefüllt. Sie weist eine je nach dem Bleigehalt mehr oder weniger intensive orangegelbe Färbung auf, die nach einigen Minuten stabil wird und danach einige Stunden anhält.

Zur Herstellung von Vergleichslösungen bedient man sich einer Lösung von 0,2—0,25 *g* MoO_3 in 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:1), die auf 500 *ccm* aufgefüllt wird. Der Bleititer der Lösung kann, wenn man über ein chemisch reines Präparat verfügt, theoretisch berechnet werden (einem Äquivalent Mo entspricht ein Äquivalent Pb, je

[1]) Man verfährt am besten so, daß man den Trichter bis etwa zur Hälfte mit Wasser füllt, wobei das Trichterrohr unten mit dem Daumen abgeschlossen wird. Die lose zusammengeballte Filtrierpapiermasse wird in der Weise auf das Wasser gelegt, daß sie beim langsamen Abfließen des Wassers, das durch Lockerung des Daumens bewirkt wird, in den unteren Teil des Trichters hineingesaugt wird. — Im Trichterrohr muß dabei die Wassersäule erhalten bleiben, die das Filtrieren bekanntlich beschleunigt.

einem Gewichtsteil Molybdän entsprechen 2,158 Gewichtsteile Blei); er kann aber auch gewichtsanalytisch festgestellt werden, indem 50 oder 100 *ccm* der Lösung mit NH_3 neutralisiert und mit Essigsäure angesäuert werden; die Molybdänsäure wird dann in bekannter Weise mit einer Bleiacetatlösung gefällt. Die Auswage, auf Blei berechnet und durch die Anzahl der verwendeten *ccm* der Molybdänsäurelösung geteilt, ergibt deren Bleititer.

Bei der Herstellung der Vergleichslösungen muß der Umstand berücksichtigt werden, daß für die Erzielung von gleichen Farbtönen die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien von Wichtigkeit ist: Die Molybdänsäurelösung, die wie vorher beschrieben eingestellt ist, wird in etwa 50—60 *ccm* Schwefelsäure von 10 Volum-% eingeführt, darauf wird die Rhodan- und nach Umschütteln die Zinnchlorürlösung zugefügt. Alsdann wird mit Schwefelsäure von 10 Volum-% bis auf 100 *ccm* aufgefüllt. Demgemäß muß, was auf Grund einiger Erfahrung leicht möglich ist, die Menge der in die H_2SO_4-Lösung eingeführten Molybdänsäurelösung so geschätzt werden, daß die Vergleichslösung in der Farbintensität der zu untersuchenden Lösung möglichst nahe kommt und jedenfalls nicht intensiver gefärbt ist. Eine geringe Minderintensität der Färbung der Vergleichslösung kann durch Zugabe einiger Tropfen Molybdänsäurelösung ausgeglichen werden.

Wir lassen hier einige Resultate der Bleibestimmung in Lösungen von bekanntem Bleigehalt folgen (Tabelle 1). Zur Ausführung der Versuche wurde eine Bleilösung hergestellt, die 0,0001 *g* Pb in 1 *ccm* enthielt. Der Titer der Molybdänlösung wurde gewichtsanalytisch festgestellt und betrug, auf Blei berechnet, 0,000324 *g*.

Tabelle 1*).

Bleilösung angewendet	Blei berechnet	Verbrauchte Molybdänsäurelösung	Blei gefunden
ccm	*g*	*ccm*	*g*
1,0	0,0001	0,32	0,000104
2,5	0,00025	0,80	0,000259
5,0	0,0005	1,60	0,000518
7,5	0,00075	2,32	0,000756
10,0	0,001	3,13	0,001012
12,5	0,00125	3,93	0,001272
15,0	0,0015	4,65	0,001506
17,5	0,00175	5,35	0,001730

*) Die angeführten Resultate sind Mittelwerte von jeweils zwei bis drei Versuchen, die in ihrem Ergebnis nur um ein Geringes voneinander abweichen.

Da das auf der Anode abgeschiedene Bleisuperoxyd häufig durch geringe Mengen Mangansuperoxyd verunreinigt sein kann, haben wir einige Versuche ausgeführt, bei denen zu der abgemessenen Bleilösung einige *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung zugegeben wurden. Die Lösungen wurden durch tropfenweise Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd entfärbt, darauf mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und, wie oben beschrieben, weiter behandelt. Es zeigte sich, daß die Anwesenheit des Mangans auf die Bleibestimmung keinen Einfluß ausübt. In Tabelle 2 werden die Resultate einiger Versuche wiedergegeben.

Tabelle 2*).

Bleilösung angewendet *ccm*	Blei berechnet *g*	Zugefügt 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm*	Verbrauchte Molybdänsäurelösung *ccm*	Blei gefunden *g*
2,5	0,00025	5,0	0,8	0,000259
5,0	0,00050	10,0	1,6	0,000518
15,0	0,00150	2,0	4,2	0,001360

*) Die angeführten Resultate sind Mittelwerte von jeweils zwei bis drei Versuchen, die in ihrem Ergebnis nur um ein Geringes von einander abweichen.

Die beschriebene Methode kann auf die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Calcium, sowie von Cadmium ausgedehnt werden, die unter gewissen Bedingungen ebenso unlösliche Molybdate bilden. Unsere diesbezüglichen experimentellen Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

Moskau, Analytisches Zentral-Laboratorium des Instituts für Nichteisenmetalle (Ginzwetmet).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Schleicher.

Qualitative und quantitative Spektralanalyse[1]). Das letzte Frühjahr brachte den II. Teil der chemischen Emissionsspektralanalyse von Walther Gerlach und dessen Bruder Werner Gerlach[2]) und damit dem spektrographisch interessierten Fachmann neue Anregungen und eine Reihe von Beispielen, in welchen die spektralanalytischen Methoden erfolgreich angewendet wurden.

[1]) Fortsetzung des Berichtes; vergl. diese Ztschrft. **94**, 196 (1933). — [2]) Verlag von L. Voß, Leipzig. I. Teil W. Gerlach und E. Schweitzer, daselbst 1930; vergl. diese Ztschrft. **81**, 398 (1930).

Zu den ersteren gehören die — für diese Berichtfolge — neuen Lichtquellen, der Abreißbogen und der Flammenbogen. Hier möge jedoch zunächst einiges Neues über den kondensierten Funken und die Funkenentladung folgen, mit der sich O. Feußner[1]) beschäftigt hat. Gegenstand seiner Untersuchung sind die Voraussetzungen für reproduzierbare, elektrische Entladungen zum Zweck spektralanalytischer Aufnahmen und Auswertungen. Das gegenseitige Intensitätsverhältnis veränderlicher Linien wird im wesentlichen von drei Gruppen von Faktoren beeinflußt: den elektrischen Entladungs-, den optischen und den Anordnungsbedingungen. Bezüglich der ersteren wird nur der Funkenüberschlag betrachtet. Bei den gebräuchlichen Schaltungen lädt ein normales Wechselstromnetz über einen Hochspannungstransformator die Kapazitäten auf, bis die Elektroden kurz geschlossen werden. Die Folge ist eine hochfrequente Ausgleichsschwingung in dem Kreise, der durch die Kapazitäten, die Löschfunkenstrecke, die Elektroden und die Selbstinduktion gebildet wird. Die Stromstärke an den Elektroden wird bedingt durch die Frequenz, die Strommenge ist um so größer, je höher ceteris paribus die Spannung an den Kapazitäten ist. Um die Zahl der Entladungen je Halbwelle zu regeln, also ihre Inkonstanz zu beseitigen, wird zweckmäßig eine mechanisch zwangsläufige Steuerung in Form eines synchron angetriebenen Unterbrechers eingesetzt. Dieser gestattet, die Durchschlagsspannung und damit die Stromstärke in dem obengenannten Kreise sehr weitgehend zu beherrschen.

Bei Verwendung von Netzgleichstrom ist durch Anbau an den stets zu bevorzugenden Einankerumformer der Mehraufwand besonders niedrig. Wenngleich bei Gleichstromunterbrechern (mechanischen wie elektrolytischen) die Entladungszahl weitgehend durch die Zahl der Stromunterbrechungen bestimmt wird, so ist doch hiermit eine Gewähr für die Konstanz der Überschlagsspannung selbst noch nicht gegeben.

Mit wachsender Stromstärke der Entladung wächst die Menge des Dampfes an den Elektroden und seine Temperatur. Mit ihr wächst die Zahl der Linien und insbesondere die der Funkenlinien. Wahrscheinlich ist deren Auftreten nicht von der Spannung, sondern von der Temperatur bedingt. Während im Bogen 5000—6000° herrschen, dürften im Funken bei Strombelastungen von mehr als 100 Amp/mm² oft 10000 und mehr Grad sein. Die konstante Durchschlagsspannung ist somit für genaue Aufnahmen von Wichtigkeit.

Da die Frequenz der Entladung die Stromstärke bei konstanter Kapazität bestimmt und die erstere von der Kapazität C und der Selbstinduktion L nach $w = \frac{1}{\sqrt{L \cdot C}}$ abhängig ist, bestimmen auch L und C die Stromstärke. An sich ist das Spektrum von der Frequenz unabhängig, da diese aber Stromstärke und Temperatur bedingt, unterliegt sein

[1]) Ztschrft. f. techn. Phys. **13**, 573 (1932); Arch. f. Eisenhüttenwesen **6**, 551 (1933); Metallkunde **25**, Heft 3 (1933).

Charakter auch ihr. Man muß also stark auf das Verhältnis von Kapazität zu Induktion (Induktivität) achten. Bei unveränderlicher Frequenz der Entladung ist im Fall des Überwiegens der Größe der Selbstinduktivität die Stromstärke (verhältnismäßig) niedrig, die Entladung von niedriger Temperatur (Bogenspektrum); im umgekehrten Fall überwiegend kapazitiver Belastung ist die Temperatur des entstehenden Dampfes hoch (Funkenspektrum).

Die Hochfrequenzschwingung selbst ist gedämpft. Bei genügender Stromstärke trägt die erste dieser Schwingungen ausgesprochen den Charakter der Funkenentladung, die späteren tragen nach entsprechendem Übergang denjenigen der Bogenentladung. Gleichwohl hat größere oder geringere Dämpfung kaum Einfluß auf den Charakter einer photographischen Spektralaufnahme, denn das Verhältnis der Entladungszahlen beider Arten wird hierdurch wenig beeinflußt. Dagegen können ganz unübersichtliche Verhältnisse wie folgt eintreten: die an der einen Elektrode von der ersten Hochfrequenzhalbwelle erzeugte Dampfwolke kann durch Blasen nicht eher entfernt werden, als bis die zweite Halbwelle einsetzt und an der anderen Elektrode eine Wolke erzeugt. Es muß also das Licht der 2. und 3. Halbwelle den vorher erzeugten Dampf durchsetzen, wobei dann alle möglichen Absorptionen und Umkehrungen eintreten.

Dem hilft man zweckmäßig durch einen zweiten, mit Hilfe der Induktivität angekoppelten Kreis ab, der in Resonanz mit dem ersten diesem möglichst schnell die Energie entzieht und die Hochfrequenzschwingung zum Erlöschen bringt. Unterstützt wird dies durch das Einschalten der oben bereits erwähnten Löschfunkenstrecke. Mit ihr sind die oben genannten optischen Bedingungen gemeint. Die Anordnungsbedingungen betreffen den auftretenden Metalldampf, der stets durch Luft (nicht durch Wasserstoff) weggeblasen werden sollte. Endlich gehört hierzu auch die Anordnung der Elektroden zueinander. Der überspringende Funke entwickelt auf der Elektrode, die gerade Kathode ist, eine erhebliche Dampfmenge, deren Licht wie eine Fackel brennt. Die Temperatur in ihr ist je nach Lage zum Aufsitzpunkt eine verschiedene und daher auch das von ihr ausgehende Spektrum. Bei der gewöhnlichen senkrechten Anordnung können nun diese oder jene Teile der Dampfwolke ausgeblendet werden, da sie sehr häufig statt senkrecht zueinander seitwärts herausschießen. Es ist also auf diese Ausblendung zu achten. Der Metalldampf wirkt sowohl optisch absorbierend wie auch emittierend, wenn Funkendurchgang stattfindet. Es ist also streng genommen selten mit einem reproduzierbaren Spektrum zu rechnen.

Für qualitative Analysen mit Hilfe des kondensierten Funkens genügt es nach Gerlach nicht, eine feststehende Funkenanordnung zu verwenden, vielmehr empfiehlt es sich, die Selbstinduktion zu variieren, wenn eine Verwechslung zwischen einer Grundlinie des Zusatzes und einer schwachen Linie der Grundsubstanz infolge Koinzidenz möglich ist. Ist sie die stärkste Bogenlinie des Atoms, so muß sie bei wachsender Selbstinduktion im Entladungskreis an Intensität zunehmen. Wird aber eine

Funkenlinie als empfindlichste verwendet, so hilft diese Änderung nicht. Man verwende also nach Möglichkeit Bogenlinien, die mit wachsender Selbstinduktion zahlreicher werden. Ein Spezialfall der bogenähnlichen Funkenentladung ist die Erhitzungsanalyse, bei welcher neben der Änderung der Entladungsart auch eine solche der Zusammensetzung der schmelzenden und verdampfenden Elektroden erfolgt.

Von den Bogenentladungen werden drei unterschieden: der Licht-, der Abreiß- und der Flammenbogen. Von diesen interessiert hier insbesondere der mittlere, welcher sowohl bei festen Elektroden wie auch bei Lösungsanalysen Verwendung findet. Man hält die Elektroden nicht in konstanter Entfernung, sondern nähert sie einander, so daß sie sich unter Spannung berühren, und entfernt sie dann wieder, so daß ein Bogen brennt, der aber bald abreißt, um erst bei wiederholter Berührung von neuem zu entstehen. Diese Mechanik wird durch eine Konstruktion bewegt, von welcher eine betriebssichere Form abgebildet und beschrieben wird. Zahl der Unterbrechungen 4—10 je Sekunde, Gleichstromspannung für feste Elektroden, 80 V bei 2—5 Amp. Stromstärke bei Berührung der Elektroden. Die Zahlen wechseln mit Dicke und Natur der Elektroden. Es empfiehlt sich die Einschaltung einer großen Selbstinduktion (Eisendrossel). Für Lösungsanalysen wird die große Lösungselektrode als untere verwendet und mit einer über den Rand sich erhebenden Flüssigkeitskuppe gefüllt, die obere — pendelnde — Elektrode taucht bei ihrer tiefsten Stellung gerade in die Kuppe ein. Spannung 220 V, Stromstärke 1—2 Amp., die untere Elektrode muß Anode sein. Schmelzelektroden für geschmolzene Salze sind noch nicht näher untersucht.

Der Abreißbogen erwies sich als eine für die chemische Spektralanalyse besonders vorteilhafte Lichtquelle, er emittiert bei niedriger Spannung nur das Bogenspektrum und von diesem besonders stark die Grundlinien. Das Spektrum ist infolgedessen linienärmer als bei anderer Anregung, die Luftlinien verschwinden vollständig und die von Luftgasen und ihren Reaktionsprodukten mit der Elektrodensubstanz auftretenden Banden haben geringere Intensität und einfachere Struktur. Endlich sind die erzeugten Spektrallinien sehr scharf, klar erkennbar und von den Bandenlinien immer unterscheidbar. Der Abreißmechanismus verhindert eine starke Erwärmung, so daß auch niedrig schmelzende Metalle verwendbar sind; gleichwohl ist die lokale Erhitzung groß genug, so daß auch schwer schmelzbare Elemente, wie Kohle, lichtstarke Entladungen geben. Wismutelektroden schmelzen allerdings, dürfen somit nicht zu dünn sein, Oxydschichten, wie sie auch beim kondensierten Funken bei Kupfer- und Silberanalysen auftreten, müssen mechanisch beseitigt werden (so vor allen Dingen bei Aluminiumelektroden). Da ferner im Abreißbogen auch die homologen Linienpaare erhalten bleiben, wie an einer großen Zahl von früher benutzten Legierungen festgestellt werden konnte, so kann er auch für quantitative Bestimmungen verwendet werden; die früher angegebenen Tabellen gelten auch für ihn. Außerdem fällt die Ermittlung der richtigen Entladungsbedingungen fort, und es findet eine Intensitätssteigerung der Linien statt.

W. Gerlach und K. Ruthardt[1]) zeigen ferner die qualitative Ermittlung von Cu in Pt, Pb in Pt und Ag, Sb in Cu, von Pd und von Co. Es wird gezeigt, wie man eine Gesamtanalyse aller Verunreinigungen in Pt auszuführen hat.

Der Lichtbogen ist auch heute noch für die Analyse schwer schmelzbarer Mineralien die beste Entladungsform. Störend bleiben die Verunreinigungen der Kohle (Si, Mg, Ca, Cu, B, Fe, Ti), welche durch kein Reinigungsverfahren ganz zu beseitigen sind. V. M. Goldschmidt und Cl. Peters[2]) ersetzten für die Analyse von Bor die Kohle mit Erfolg durch 5—10 *mm* dicke Kupferstäbe. In anderen Fällen konnten die genannten Autoren, zusammen mit R. Mannkopff, die Schwärzung durch die zahlreichen Kohlenbanden bei Verwendung von Spektrographen sehr großer Dispersion mit Erfolg herabsetzen. R. Mannkopff und Cl. Peters[3]) verwenden für die qualitative wie quantitative Untersuchung von Mineralien die von ihnen entdeckte Verstärkung der Spektrallinien vor der Kathode. Es werden etwa 12 *mg* Substanz in eine kleine Bohrung der Kathodenkohle von 5 *mm* Durchmesser gedrückt. Im Bogen, der mit 12 Amp. gegen die obere, 10 *mm* starke Anodenkohle brennt, sieht man bei stigmatischer Abbildung unmittelbar vor der Kathode einen 1—2 *mm* dicken Glimmsaum, welcher die Metallatomlinien fast aller Elemente mit erheblich verstärkter Intensität enthält. Gegenüber der Intensität in der Gassäule handelt es sich um eine von Metall zu Metall und, von den Linien eines Metalls, von Linie zu Linie schwankende Verstärkung um das 10—60fache. Außer bei Si, Cu, Ni, Mn wurde diese bei Sn, Pb, Bi, Fe, Co, Se und besonders den Alkalien[4]) beobachtet, weniger bei Cd, Cu und Zn, nicht bei Hg. Die Intensitäten sind vor allen Dingen nicht so stark vom Brenner des Bogens abhängig wie diejenigen der Gassäule. Wie Abbildungen (im Original) zeigen, weisen Bor und Kohlenstoff den Effekt nicht auf. Als Ursache für den Effekt kommt nicht Elektronenstoß oder Temperatur, sondern nur die erhöhte Konzentration an der Kathode in Betracht. Es findet eine Wanderung der durch Dissoziation freigelegten Metall-Ionen zur Kathode statt[5]). Die sehr verschiedene Verstärkung der Elemente folgt aus der Ionisierungsspannung. Je kleiner diese ist, um so größer ist die Ionenzahl in der Gaszone und somit auch an der Kathode, doch wird sie noch beeinflußt durch die der Wurzel aus dem Atomgewicht umgekehrt proportionale Wanderungsgeschwindigkeit.

Die Linienverstärkung kommt nur dann zur vollen Auswirkung, wenn wenig Metall-Ionen verdampfen; so zeigen die Linien der Verunreinigung eines Metalls, das im Kohlebogen verdampft, die Verstärkung nicht.

Von großer Bedeutung ist die im Bogen auftretende hohe Temperatur, die im Gegensatz zu Funken- und Abreißentladung infolge der hier

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **209**, 337 (1932). — [2]) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl. 1932, S. 377; Cl. Peters, Metallwirtschaft **12**, 17 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Phys. **70**, 444 (1931). — [4]) Siehe H. Lucas, Physik. Ztschrft. **31**, 803 (1930); vergl. diese Ztschrft. **91**, 270 (1933). — [5]) P. Lenard, Ann. der Phys. **9**, 642 (1902); **15**, 485 (1904).

auftretenden Abkühlungspausen die Elektroden stärker erhitzt und somit ein fraktioniertes Verdampfen herbeiführt. Peters fand demnach folgende Verunreinigungen von Blei in folgender zeitlichen Folge: Pb, Ag während 0—20 Sekunden, Pb, Ag, Au bis 45″, Ag, Au, Pd während 50—70″, Pd, Ru, Rh, Pt während 75—95″, dieselben und Ir von 100 bis 120″, Ru, Rh, Pt, Ir, Os von 125—145″ und Rh, Pt, Ir und Os von 150—170″. Die Verdampfung muß also so lange durchgeführt werden, bis nichts mehr verdampft und darf nicht etwa mit dem Verschwinden des Grundmetalls (hier des Bleis nach 40″) abgebrochen werden. Dieses Verhalten ist besonders für die quantitative Analyse von größter Wichtigkeit, da diese ja eine der Zusammensetzung des Metalls entsprechende Dampfphase voraussetzt. Dagegen kann dieses Verhalten für die qualitative Bestimmung wertvoll sein, da ja eine Trennung, bezw. Anreicherung erfolgt. So ist nach den Untersuchungen von Walther Gerlach und Else Riedl[1]) der Dauerbogen zur Spurensuche in hochschmelzenden Metallen weitaus am geeignetsten. Die drei Handelssorten des Platins und für Leitfähigkeitsuntersuchungen verwendetes, besonders reines Platin wurden im Abreiß- und im Dauerbogen untersucht. Das physikalisch reine Platin (Mylius-Stufe V mit weniger als 10^{-3}% Verunreinigungen läßt außer Ca und Sr noch Cu, Ag, Pd und Pb gut erkennen; über die absoluten Mengen der Verunreinigungen lassen sich nur angenäherte Schätzungen machen.

Über eine verfeinerte Methode zur Reinigung von Spektralkohle berichtet erneut G. Heyne[2]). Durch Ausglühen der Kohle im Chlorstrom bei 2000° C werden auch B, Ti und V verflüchtigt. Auch im mit CCl_4 beladenen Stickstoff gelingt die Reinigung. Die neuen Verfahren führen zu Kohlen, in welchen B und Cu, bezw. nur B nur mehr schwach oder gar nicht mehr nachweisbar sind. Die übrigen Elemente fehlen[3]).

Zur Herstellung reinster Goldelektroden für den Nachweis von Cu, Ag und Pb (bis 10^{-3} γ) gibt Th. A. Wright[4]) eine Vorschrift, deren Wiedergabe selbst gekürzt hier nicht möglich ist. Es handelt sich um einen chemischen Reinigungsprozeß zur Beseitigung von Cu, Ag, Ni, Zn und Pt-Metalle.

" Der bereits schon früher beschriebene Flammenbogen oder Hochspannungsbogen wird mit Vorteil durch ein Starkstrominduktorium von Klingelfuß (Basel) über einen rotierenden Quecksilber-Leuchtgasunterbrecher betrieben. Kapazität und Selbstinduktion sind nicht nötig. Sein Vorteil gegenüber dem Funken ist die höhere Nachweisempfindlichkeit, ebenso die geringe Intensität der Linien der Gegenelektrode. Angewendet werden die Lösungen, von welchen diejenigen mit viel organischer Substanz (Exsudate, verdickter Harn) intensive und ausgedehnte Banden geben. Diese werden wesentlich von der Nähe der festen Elektrode

[1]) Physik. Ztschrft. **34**, 516 (1933). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 711 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 359 (1932) u. Angew. Chem. **45**, 612 (1932). — [3]) Solchermaßen gereinigte Kohlen sind von der Vereinigung Göttinger Werke, Göttingen, zu beziehen. — [4]) Metals and Alloys **3**, 146 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2209 (1932).

emittiert, zu welcher die Flüssigkeit dauernd hinüberdestilliert. Zur Kühlung wird dieselbe auf ihrem hohlgedrückten Platinteller in einen mit Eis und Wasser beschickten weiten Glastrichter montiert. Der Platinteller sitzt leicht federnd auf einem runden Eisenstück von 4 *cm* Durchmesser und 4 *cm* Höhe, das selbst wieder durch einen 6 *mm* starken Ansatzdraht zur Führung durch einen Korken am unteren Trichterende und zur Stromzuführung gehalten wird. In den Trichter spritzt auch die aus dem Flammenbogen herausspritzende Flüssigkeit. Die Gegenelektrode soll dick und kurz gefaßt sein und wird zweckmäßig bis auf ein kleines Ende von einem kleinen Porzellanröhrchen umgeben. Auf diese Weise wird von 4 *ccm* einer 10^{-4} % Hg enthaltenden Flüssigkeit 1 *ccm* in 3 Minuten verbraucht und zeigt noch deutlich die Hg-Linie λ 2537 in Harn (1 γ Hg). Die Flüssigkeit bildet über dem Platinrand eine hohe Kuppe, zu welcher die Gegenelektrode exzentrisch in der Richtung der optischen Achse zum Spalt steht. Sie ist selbst Anode; Stromstärke 15—20 *m* Amp. Gute Erfahrungen mit Hg und Au im Harn, bei Ag und Cu weniger; hier ist der Abreißbogen offenbar besser, obgleich seine Wirksamkeit durch elektrolytische Vorgänge während des Kurzschlusses beeinträchtigt wird. Dieser verlangt Gleichstrom von 220 V, während der Abreißbogen auch mit Wechselstrom betreibbar ist. Geschmolzene Salze, also leicht schmelzbare Gläser und Mineralien, aber auch schwer schmelzbare — diese aber mit einem Schmelzflußzusatz — werden in einer schmalen Eisenschale aus starkem Eisenblech mit dem Brenner angeheizt und dann durch die Stromwärme in Fluß gehalten. Feste Metallelektroden zeigen im Flammbogen starke Erhitzung und große Bandenintensität, aber auch hohe Nachweisempfindlichkeit kleiner Verunreinigungen wegen großer Grundlinienintensität.

Die ebenfalls schon früher beschriebene Hochfrequenzfunkenstrecke dient vorzüglich der qualitativen und quantitativen Analyse von tierischen Organen, pflanzlichen Präparaten und Filterniederschlägen einwandfrei, empfindlich und leicht handhabbar. Es sei daran erinnert, daß die Niederfrequenzschwingungen des kondensierten Funkens durch induktive Kopplung mit einem zweiten Schwingungskreis unterdrückt werden. Das auf einer Glasplatte liegende Präparat bildet eine Kapazität geringen Widerstandes. Die Wirkung des Funkens ist eine thermische. Auch elektrolytische Niederschläge auf Zinnfolie lassen sich verdampfen, wenn der Schmelzpunkt nicht zu hoch liegt. Die Ausrüstung bilden: Induktorium mit rotierendem Gasunterbrecher, Löschfunkenstrecke — zwei mit konzentrischen Rillen von etwa 2 *mm* Tiefe versehene Elektroden aus Zink mit 4, bezw. 2,5 *cm* Durchmesser im Abstand von 8—10 *mm* unter Holzkasten zur Schalldämpfung und Auffangung des Zinkstaubes — zwei Minosflaschen zu etwa 3900 *cm* Kapazität als Kapazitäten im primären Schwingungskreis, der zugleich die aus sechs Windungen bestehende Primärspule des Hochfrequenztransformators bildet und bei 2 *mm* Drahtstärke 30 *cm* Durchmesser hat. Die Windungen werden durch Hartgummistäbchen in 1 *cm* Abstand voneinander gehalten. Die Sekundärspule bildet ein mit 100 eng aneinanderliegenden Windungen

aus 1,2 *mm* baumwollisoliertem Kupferdraht umwickelter paraffinierter Pappcylinder von 25 *cm* Durchmesser. Die Plattenelektrode bildet ein Aluminiumteller 5×8 *cm* mit Kugelgelenk. Auf ihm ruht eine 0,5 *mm* dicke Glasplatte 9×12 *cm* mittels Glycerins, darauf ein mit 10%iger $NaNO_3$-Lösung angefeuchtetes Filter 3×4 *cm* und darauf das Präparat. Als Gegenelektrode dient ein Au- oder Pt-Draht von 0,2—0,3 *mm* Durchmesser. Eine Anregung mittels Senderöhre war von geringerem Erfolg.

Das Präparat wird während des Abfunkens mit 10%iger Nitratlösung betropft, so daß es wohl verkohlt, nicht aber abbrennt. Die aus feinem Platin- oder Golddraht von 0,2—0,3 *mm* Durchmesser bestehende Gegenelektrode ist in ein Glasschutzröhrchen mit feiner Spitze mit Picein eingekittet und innen an einen dickeren Kupferdraht angelötet, der durch eine flache, an den Wandungen des Röhrchens anliegende Korkscheibe geführt ist, so daß er Halt hat. Das andere Ende des Kupferdrahtes wird in das Funkenstativ geklemmt. In der Höhe dieser Einklemmung etwa liegt um das Glasschutzröhrchen eine große Glimmerplatte. Sie dient als Schutz.

Je dünner die Gegenelektrode, um so ruhiger auch der Funke und um so schwächer dessen Spektrum. Gerät das Präparat ins Brennen, so schmilzt der dünne Draht und gibt ein verstärktes Spektrum (auch der Drahtverunreinigungen). Die Dicke der Glasplatte verhindert das Herumspringen des Funkens vom Teller zur Gegenelektrode, was bei zu dicken Platten leicht eintritt. Hingegen werden zu dünne Platten leicht durchschlagen und bringen auf diese Weise das Metall des Tellers in den Funken. Um Cu oder Zn aus ihm fernzuhalten, wurde Aluminium als Tellermetall gewählt. Glimmerplatten sind meist nicht schwermetallfrei.

Die Flamme als Lichtquelle ist aus früheren Arbeiten bekannt, auf die Anordnung von H. Lundegårdh[1]) sei nochmals verwiesen. Modifiziert werden die Natur des Brenngases und die Zerstäubungsvorrichtung. Darüber hinaus hat R. Hultgren[2]) eine kondensierte Entladung zwischen Wolframelektroden eingeführt, um die höheren Serienglieder und die Funkenlinien neben den Wasser- und Cyanbanden stärker anzuregen. Gerlach hat ein kleines spitzes Leuchtgasflämmchen zwischen Lösung und Gegenelektrode der Anordnung des kondensierten Funkens brennen lassen und damit eine Erhöhung der Funkenintensität erzielt.

Die Intensität der Metall-Linien (Alkalien, Erdalkalien und Thallium) ist eine Funktion der Metallkonzentration, doch handelt es sich nicht um einfache Proportionalität, sondern um eine durch Selbstabsorption verringerte. Andere Elemente in der Lösung sind ohne wesentlichen Einfluß, es sei denn, daß durch sie die Viscosität der Lösung geändert wird und damit der Zerstäubungsmechanismus eine Erschwerung erleidet. Es ist also wie immer, so auch bei der Flamme unter allen Umständen bedenklich, mit der Vergleichsmethode zu arbeiten, d. h. die

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **79**, 345 (1930). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2320 (1932).

absolute Intensität einer Analysenaufnahme mit der absoluten Intensität von Vergleichsaufnahmen in Beziehung zu setzen. In Betracht kommt nur die Methode der homologen Linienpaare oder diejenige der Leitlinien nach Lundegårdh.

Es kann nicht Aufgabe dieses Berichtes sein, in gleich ausführlicher Weise wie oben den weiteren Inhalt des Gerlachschen Buches zu referieren, da es zu viele Einzelheiten enthält, die nicht allgemein interessieren und welche der Spezialist doch in dem Original nachlesen muß. Das Bisherige brachte die ganz wesentlichen Fortschritte des Studiums der Lichtquellen, das ja dringend notwendig war. Im folgenden soll allgemein Interessierendes in den Vordergrund gerückt werden. Wenn dabei die besonderen und auch sicher allgemein interessierenden Arbeiten von Werner Gerlach über die Untersuchungen von Organen, Sekreten und Exkreten u. a. m. etwa zu kurz kommen, so geschieht das in der Erwägung, daß sie eigentlich vor einen anderen Leserkreis gehören.

Zur Aufnahmetechnik wird zunächst darauf verwiesen, daß durch Abbilden der Lichtquelle auf dem Spalt die Lichtmenge und damit die Nachweisempfindlichkeit nicht erhöht wird, es sei denn, daß die Lichtquelle so klein oder so weit vom Spalt entfernt ist, daß die Linse des Kollimators nicht mehr ausgefüllt ist. Wird die stigmatische Abbildung gewünscht, so ist eine Abbildungslinse zu wählen, deren Stärke doppelt so groß wie die des Kollimators sein soll. Dann zeigt bei Prismenapparaten jede Linie die Verteilung der Emission längs der verwendeten Lichtquelle. Dies wird durch eine Reihe von Spektralbildern illustriert. Diese Linse kommt in Betracht bei Aufnahmen von Metallen, von denen nur eine Elektrode hergestellt werden kann, so auch bei der Hochfrequenzmethode, um nicht durch die Verunreinigungen der Gegenelektrode getäuscht zu werden. Das letztere kann besonders beim Korngrenzeneffekt eintreten. Für die quantitative Analyse dagegen ist die volle Ausleuchtung des Spaltes Bedingung.

Liegen wichtige Bezugslinien eines Nachweises im Bereich von Banden, so hilft zumeist ein Aufhellen derselben durch ganz geringe Spaltbreite, dagegen sind lichtstarke Apparate nicht zu empfehlen, da sie zumeist eine geringe Dispersion haben.

Die qualitativ wichtigsten, weil empfindlichsten Linien sind die Grundlinien des Bogenspektrums. Soweit sie im kurzwelligen Ultraviolett liegen, also z. B. Zn 2139 und Cd 2288 lassen sie sich durch Sensibilisieren der Platte mit Maschinenöl erhalten. Man verreibt einen Tropfen davon mit dem Finger auf der Platte und löst ihn vor dem Entwickeln mit Alkohol wieder ab. Das Öl erzeugt durch Fluorescenz langwelliges Licht. Man soll nur den kurzwelligen Teil der Platte sensibilisieren, nur unter 2400, da viele Öle im langwelligen Teil die Empfindlichkeit herabsetzen.

Tierische oder pflanzliche Gewebe, Konkremente, Kleiderstoffe werden entweder nach vorherigem Trocknen, gegebenenfalls mit 90%igem Alkohol, oder nach Verreiben mit spektrographisch geprüfter konzentrierter Schwefelsäure im Hochfrequenzfunken verascht. Prinzip bleibt,

bei allen diesen Vorbereitungen möglichst wenig chemisches Reagens zu verwenden.

Die bisherigen Untersuchungen an frischen, bezw. fixierten Geweben erfolgten zumeist an Gewebsaschen oder nach Lösen und darauffolgendem (elektrolytischen) Fällen. Die spektrographische Mengenbestimmung geschah bisher aus der Beurteilung der Absolutintensität. Die neue Methode verwendet das frische, bezw. fixierte Präparat und ermittelt die Menge nach dem Verfahren der homologen Linienpaare, besonders für die Metalle. Sie ist als Schnellmethode durchführbar und gestattet deswegen Serienuntersuchungen. Zu diesem Zweck wird in dem Präparat eine Hilfssubstanz in Salzform fixiert. Eine Vergleichsprobe erhält neben bekannten Mengen der zu analysierenden Substanz ebenfalls die Hilfssubstanz. Durch Vergleich der Intensitätsverhältnisse der Linie erfolgt die quantitative Ermittlung. Auf Einzelheiten der Ausführung kann hier nicht eingegangen werden. Bemerkenswert für den Chemiker ist, daß die Metalle durch Behandeln mit H_2S gesondert fixiert werden, da sie, die in verschiedenartiger Form vorliegen können — als Ion, Komplex oder Metall —, einheitlich gefaßt werden und sie in dieser Fassung keine Änderung der Linienintensität aufweisen, wie etwa bei Fixierung mit NaOH und H_2O_2. Der Vergleich der Linienintensitäten erfolgt mittels einer Lupe, also ohne Photometer. Es gelingt, einen Goldgehalt von 12 γ von einem solchen von 14 γ noch gerade zu unterscheiden.

Die Verteilung der Metalle in Organen ist eine sehr wechselnde, so bei Kupfer in Leber und Silicium in Lungen. Immer ist der pathologische Befund zu berücksichtigen, und es ist unstatthaft, von einem Cu-Gehalt eines 0,2—0,5 *g* schweren Lungenstücks auf einen solchen der 1000 *g* Feucht- oder 1000 *g* Trockensubstanz zu schließen.

Die spektralanalytische Untersuchung von Gasen ist früher bereits behandelt worden[1]), es sei hier nochmals auf die Arbeiten von H. Lundegårdh[2]) zur Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmung verwiesen.

Ein besonderes Interesse verdient die elektrolytische Anreicherung, da sie nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen des Referenten nicht erschöpft ist. Sie ermöglicht die Erfassung solch kleiner Mengen, die mit der Lösungsfunkenstrecke nicht mehr nachweisbar sind, also unter 10^{-5} % liegen, und sie ermöglicht diesen Nachweis vor allen Dingen dann, wenn größere Flüssigkeitsmengen vorliegen, deren Konzentrierung aus irgendwelchen Gründen nicht angängig ist. Sie hat den Vorteil, daß die nach der elektrolytischen Fällung erzeugten Spektren fast frei von Banden sind[3]).

Bei der Durchführung hat Else Riedl[4]) sich der internen Elektrolyse bedient, d. h. sie senkt zwei 0,7 mm dünne Kupferdrähte bis auf den Boden eines 1 *ccm* der angesäuerten Lösung enthaltenden Schälchens

[1]) Siehe auch Walther Gerlach und Werner Gerlach, Arch. f. Gewerbepathol. und Gewerbehyg. **2**, 7 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2871 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Phys. **66**, 109 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 364 (1932). — [3]) Über mikrodokimastische Anreicherung s. Cl. Peters, Metallwirtschaft **12**, 17 (1933). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **209**, 356 (1932).

und läßt während 8—10 Stunden eindampfen. Über den blanken Spitzen sind die Drähte mit Emaillack isoliert. Da die beiden Drähte nicht leitend miteinander verbunden sind, schlägt sich das Metall auf beiden nieder. Sie werden danach im Abreißbogen verdampft. Der kondensierte Funke und auch der Flammenbogen erwiesen sich als weniger empfindlich, da zufällige Verluste auftraten. Der Nachweis erstreckte sich auf Antimon, Arsen und Tellur und reichte hinab bis zu 0,5 γ As, 0,05 γ Te und 0,05 γ Sb, wenn die Lösung im übrigen schwermetallfrei ist. So wird auch Te aus einer salzsauren Silbersalzlösung nicht abgeschieden, sondern von AgCl adsorptiv gebunden.

In festen Metallproben können etwa $2 \cdot 10^{-2}$ γ As und 10^{-1} γ Te sicher nachgewiesen werden. Die atomare Nachweisempfindlichkeit ist also für beide Elemente etwa dieselbe und nur wenig geringer als für Metalle. In schwermetallfreien Flüssigkeiten liegt die Nachweisgrenze bei 10^{-2} % As und $2 \cdot 10^{-3}$ % Te bei Verdampfung von 2 *ccm* im Abreißbogen und im Flammenbogen. Es wird eine Tabelle zur quantitativen Bestimmung von Arsen gegeben.

Referent[1]) hat in einer umfassenderen Form die Frage der qualitativen Analyse durch Elektrolyse und Spektrographie in Angriff genommen und gezeigt, daß sich die landläufigen Metalle auch elektrolytisch in zwei Gruppen niederschlagen lassen, die eine aus saurer, die andere aus ammoniakalischer Lösung und daß sich die so erhaltenen Niederschläge auf Kupfer- oder Platinnetz oder anodisch auf Platinblech spektrographieren lassen, ohne daß durch die Linienzahl eine Störung erfolgt. In der ersten Gruppe fallen: Hg, Ag, Pb, Bi, Cu, As, Sb und Sn, in der zweiten Co, Ni, Cd, Zn und Mo, während MnO_2 auf der Anode erscheint. In Lösung bleiben Cr, Fe und Al suspendiert als Hydroxyde und gelöst die Erdalkalien und Alkalien. Die Methode bringt nur durch die verwendeten Reagenzien (Salzsäure und Ammoniak) Verunreinigungen (Eisen) in die Niederschläge. Sie weist aber einen Vorteil auf, der bisher wenig beachtet wird, und das ist der zahlenmäßige Ausdruck für die Sicherheit der Angabe.

Im gewöhnlichen Analysengang begnügt man sich zumeist, wenn man die Anwesenheit eines Elementes durch eine Reaktion erkennt oder durch einen Hinweis aus den Vorproben bestätigen kann. Die spektrographische Methode gibt durch die Zahl der charakteristischen Linien eine entsprechende Zahl von spezifischen Anhaltspunkten, die man chemischen Reaktionen in der Bewertung gleichsetzen kann. Sie gibt außerdem diese Anhalte gewissermaßen mit einem Schlag und gestattet es, sie als Dokument aufzubewahren. Diese Sicherheit sinkt natürlich mit der Absolutmenge unter Umständen stark, sie ist von Metall zu Metall verschieden, beim Zink sehr klein, beim Molybdän auffallend groß. Die Aufnahme erfolgte allerdings im kondensierten Funken. Die Empfindlichkeit der Methode ist gering, doch darf man nicht vergessen, daß es sich um ein Trennungsverfahren handelt und daß der Weg zum Nachweis

[1]) A. Schleicher zusammen mit J. Clermont und Nora Kaiser, Ztschrft. f. Elektrochem. **39**, 2 (1933).

kleinster Mengen unter Vorschaltung der Elektrolyse bereits durch die Arbeiten von E. Bayle und L. Amy[1]) vorgezeichnet ist.

Der dokumentarische Wert der spektrographischen Arbeitsweise kommt auch bei den quantitativen Bestimmungen Gerlachs mit der Hochfrequenzfunkenstrecke (s. o.) zum Ausdruck, worauf hier nochmals ausdrücklich hingewiesen sei.

Auf die Reinigung und Instandhaltung der Apparatur, auf die Verseuchung der Luft, die unvermeidbaren Verunreinigungen der Hilfselektroden, namentlich der Kohlen, der Filter und Reagenzien wird in einem besonderen Kapitel verwiesen; ebenso auf die verwendeten Spektrographen und ihre wichtigen Größen.

Zu den heute immer noch im Vordergrund des Interesses stehenden Fragen über die Spektralanalyse gehört ohne Zweifel diejenige nach ihrer Empfindlichkeit, die, wie schon bei Besprechung des I. Teils des Buches erwähnt[2]), in Nachweisempfindlichkeit und Absolutempfindlichkeit zu unterscheiden ist.

Bezüglich der ersteren und insbesondere bezüglich des Einflusses der Entladungsbedingungen wurde oben bei deren Besprechung Einiges angeführt. Anderes möge hier folgen. Wesentlich ist, daß die Linie oder die Linien entweder möglichst intensiv sind, so daß sie sich vom Untergrund gut abheben, oder es muß der Untergrund genügend schwach sein, da jede Intensitätsschätzung oder Messung vom Untergrund beeinflußt wird.

Für die Methode der homologen Linienpaare ist eine unspezifische Entladungsart erwünscht, d. h. eine Lichtemission niederer und höherer Anregungsstufen der Atome, also Bogen- und Funkenlinien. Diese Forderung gilt auch für diejenigen Fälle, in welchen Funkenlinien der Grundsubstanz statt der höher angeregten mit Grundbogenlinien des Zusatzes verglichen werden. Handelt es sich aber um den qualitativen Nachweis, so sind die Grundlinien zu bevorzugen, und die dazu gegebene Lichtquelle ist die Bogenentladung mit niederer Spannung. Mit ihr ist verbunden ein Fortfall vieler Funkenlinien, also ein einfacheres Spektrum und eine geringere Koinzidenzmöglichkeit. Ferner kommen die Luftlinien der Funkenentladung in Fortfall. Welches diese sind, ist höchst unsicher, und selbst in Kaysers Tabellen werden auch Verunreinigungslinien der Grundsubstanz als Luftlinien von Funken angegeben. Gelingt es, gleichzeitig Banden von Luftgasen, von deren Verbindungen mit Kohlenstoff, vom Wasserdampf und Verbindungen der Luftgase mit dem Elektrodenmetalldampf beiseite zu halten, so wird die Empfindlichkeit und Sicherheit noch weiter gesteigert. Jede Entladungsart hat ihre besonderen Bandensysteme. Bei gegebener Kapazität wird die Funkenentladung um so bogenähnlicher, je größer die Selbstinduktion; doch gibt es hier ein Optimum. Der Hochfrequenzfunken ist bogenähnlicher als der kondensierte Funken mit normaler Selbstinduktion, jedoch beeinflußt ihn der Dampfdruck der verfunkten Substanz. Luftlinien treten hier in

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 313 (1931), s. auch Ann. de Médecine legale 8 (1928). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 398 (1930).

sehr variabler Intensität auf. Daß dem Funken unter allen Umständen eine gewisse Inkonstanz anhaftet, wurde bereits erwähnt.

Die Empfindlichkeit ist in zweiter Linie abhängig von der Zusammensetzung der zu analysierenden Substanz, und zwar gilt dies namentlich für die quantitativen Bestimmungen und für die absolute Intensität. Da aber bei der Methode der homologen Linienpaare nur die relative in Betracht kommt, kann die Änderung bei sinngemäßer Anwendung keine Rolle spielen. Es gibt homologe Linienpaare — sie werden aufgezeigt — die auch bei der Änderung der Entladungsbedingungen über die durch spektrale Reproduktion festgelegten hinaus ihren Wert behalten. Man achte aber bei diesen Änderungen auf etwa auftretende Banden, bezw. Änderung der Schwärzung des Untergrundes.

Bei der Untersuchung von Lösungen und Mineralien kommen solche Beeinflussungen eher in Betracht. Deshalb sind von K. Ruthardt die Versuche des I. Teiles mit Lösungen fortgesetzt worden, und zwar wiederum hinsichtlich der relativen Intensität im Verfahren der Linienpaare. Es wurden Salzlösungen (Cd, Cu, Ni und Zn als Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate und Nitrate) auf Invarianz der Vergleichslinien (der gleichen wie bei den festen Legierungen) untersucht; ihre Unabhängigkeit vom Anion wurde festgestellt. Dasselbe gilt für Zn- und Cd-Ammoniakkomplexe. Ruthardt variierte die Verdünnung, wie auch die Mengen an begleitenden Salzen und Säuren, ohne daß eine Änderung eintrat.

Dagegen änderte sich die absolute Intensität, und zwar sank sie vom Nitrat- zum Jodid-, Bromid- und Sulfit-(Sulfat? A. S.) ab. Es empfiehlt sich also ein Zusatz freier Salpetersäure beim Arbeiten mit dem kondensierten Funken. Beim Abreißbogen, der für die Methode der homologen Linienpaare nicht verwendbar ist, gelten solche Beziehungen nicht, wie der Referent aus eigenen, noch nicht veröffentlichten Versuchen bestätigen kann. Hier spielt die Elektrolyse eine große Rolle, doch dürfte man bei deren sachlichem Einsatz zu einem gangbaren Weg kommen.

In einer sauerstofffreien Argonatmosphäre läßt sich Sb in Kupfer bis zu 0,005% an 2528,5 noch nachweisen, und zwar mit dem kondensierten Funken, nicht aber in Luft. Der Abreißbogen ist auch hier empfindlicher.

Nach den Versuchen von V. M. Goldschmidt und Cl. Peters[1]) ist beim Verdampfen von Mineralien und schwer schmelzbaren Salzen bei der Kohlenbogenmethode die Unabhängigkeit der absoluten Intensität weitgehend gesichert, wenn es sich nur um Schätzungen von einer halben Zehnerpotenz handelt.

Bei der Untersuchung organischer Präparate (Organe, Stoffe, Knochen u. dergl.) mit der Hochfrequenzmethode ist die absolute Intensität sehr wesentlich von der Art des Präparates abhängig, nicht jedoch die relative.

Es gilt wohl allgemein, daß die Empfindlichkeit des Abreißbogens 100mal, die des Flammenbogens 10mal größer ist als die des konden-

[1]) a. a. O.

sierten Funkens; außerdem zeigt der Flammenbogen die Linien der Gegenelektrode am schwächsten.

Zur Kritik der Methode in ihrer jetzigen Entwicklung mögen hier zunächst noch einige Zahlen über die Absolutempfindlichkeit folgen, und zwar für mittlere Bedingungen der Lichtstärke des Spektrographen und der Plattenempfindlichkeit.

Nach neuen systematischen Versuchen von W. Späth[1]) mit festen Elektroden sind im kondensierten Funken noch zu erkennen: $10^{-5}\,\gamma$ Sr, $10^{-4}\,\gamma$ Cd, $10^{-4}\,\gamma$ Mn, $10^{-3}\,\gamma$ Li, $10^{-2}\,\gamma$ Tl, $10^{-1}\gamma$ Te und $10^{-1}\,\gamma$ As; im Abreißbogen: $10^{-3}\,\gamma$ Tl, $10^{-3}\,\gamma$ Te und $10^{-2}\,\gamma$ Mn. Die Nachweisempfindlichkeit nimmt im allgemeinen ab, je weiter das Element im rechten Teil des periodischen Systems steht, wofür die Multiplizität des Grundniveaus der Atome verantwortlich gemacht werden kann. Auch die geringe Empfindlichkeit von Zn und Cd im Vergleich zu Hg hat ebenfalls einen atomtheoretischen Grund. Die Zahlen von Bayle und Amy wurden schon früher mitgeteilt[2]), sie liegen im allgemeinen höher, zeigen aber starke, sonst nicht beobachtete Unterschiede. Else Riedl hat elektrolytisch gefälltes Arsen und Tellur im kondensierten Funken und Abreißbogen verdampft und fand minimal in ersterem $< 5\,\gamma$ As und $< 2 \cdot 10^{-1}\,\gamma$ Te und in letzterem $< 5 \cdot 10^{-1}\,\gamma$ As und $< 5 \cdot 10^{-2}\,\gamma$ Te. Hier kommen Verluste durch schlechtes Haften oder Abblättern des Niederschlags in Betracht. Wesentlich ist, daß die erste Berührung der Elektroden zündet[3]).

Bei Legierungen kann man aus dem Gewichtsverlust der Elektroden nach häufigerer Zündung die durch eine einzelne normale nachweisbare Metallmenge errechnen. So ergaben sich als obere Grenzen für As in Zink $2 \cdot 10^{-2}\,\gamma$ und für Te in Blei und Wismut $10^{-1}\,\gamma$.

In Lösungen liegen die nachweisbaren Grenzmengen der Schwermetalle je nach der Art der Anregung zwischen 10^{-6} und $10^{-8}\,\gamma$ für 1—2 *ccm*, d. h. daß man im Mittel Metalle in der Konzentration von etwa 10^{-5} % noch in Lösung nachweisen kann. As und Te fallen aus diesem Mittel mit 10^{-2} und $2 \cdot 10^{-3}$ % heraus.

Für den Hochfrequenzfunken liegt die Nachweisempfindlichkeit von Schwermetallen in organischen Präparaten in der Größenordnung von $10^{-1}\,\gamma$, ist also geringer als diejenige in Legierungen bei der Verwendung der beiden anderen Belichtungsarten. Jener kommt für die Analyse von Metallen nicht in Frage, da die Erhitzung, bezw. momentane Stromstärke zu gering ist. Leichtflüchtige Metalle, wie Hg, auf Zinnfolie elektrolytisch niedergeschlagen, kommen eher in Betracht, und wenn auch in diesem Fall Hg 2537 bei $10\,\gamma$ noch recht intensiv ist, so reicht doch die spektrographische Empfindlichkeit gerade für Hg und As bei weitem nicht so weit wie die chemische (vergl. die bekannten Arbeiten von A. Stock und Mitarbeitern). Auf dem Filter, welches mit der entsprechenden

[1]) Monatsh. f. Chem. **61**, 107 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 313 (1931). — [3]) A. Czapek [Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. 2 a **139**, 593 (1930)] fand $< 10^{-3}\,\gamma$ As, $10^{-2}\,\gamma$ Te u. $10^{-2}\,\gamma$ Po.

Lösung getränkt wird, sind Cu, Ag, Hg, Mn, Bi, Pb und Au bis 10^{-6}, bezw. 10^{-7} *g* noch nachzuweisen, As und Te nur bis 10^{-4} *g*.

de Gramonts Methode des Tränkens oder Eindrückens in Kohleelektrode führt nur bis zu 10^{-3} %, diejenige von E. Bayle, R. Fabre und H. George[1]) (Brei auf Kohle) führt nur bis zu 10^{-4} bezw. 10^{-5} *g*. Aus den Arbeiten des Göttinger Mineralogischen Instituts[2]) lassen sich für die Kohle-, bezw. Kupferbogenmethode errechnen: für 0,5 *g* Ausgangsmaterial in γ: 0,1 Ag, Au, Rh, Pd, Pt, 0,25 Os, 0,5 Ir, 0,25 Ru und für 10 *mg* Material $5 \cdot 10^{-4}$ % (entsprechend 0,1—0,01 γ) B, Be, Sc, Y, Ge und Ga.

Zusammenfassend kann man also eine, von der Art der Lichtanregung ziemlich unabhängige Nachweisempfindlichkeit von 10^{-4} bis 10^{-8} *g* angeben.

Für die Flamme hat H. Lundegårdh[3]) angegeben 0,01 γ Li, 0,07 γ Na, 3 γ K und 6 γ Rb. Zur Verfügung müssen stehen 3 *ccm* Flüssigkeit, von welchen nur 0,033 *ccm* in die Flamme kommen. Der Unterschied der Empfindlichkeit bei den genannten Elementen beruht darin, daß die Grundlinien von K und Rb bereits im Ultraroten liegen und nur deren zweites Glied mit 50—100mal kleinerer Intensität in Anwendung kam. Für Ag, Ca, Cu, Mg, Mn, Sr und Tl gibt Lundegårdh 1—0,1 γ an, für Pb 130 γ. Die Empfindlichkeit ist also kleiner als beim kondensierten Funken und Bogen, was wohl auf die Rechnung der Untergrundschwärzung zu setzen ist.

Aus diesen Daten folgt die abschließende Beurteilung der spektralanalytischen Methoden: sie sind Mikromethoden in dem Sinn, daß sie sowohl auf kleine Materialmengen anwendbar sind, als auch vornehmlich den Nachweis und die Bestimmung kleiner und kleinster Konzentrationen ermöglichen. Ihre Schwäche besteht in dem großen Einfluß, welchen zufällige äußere Verunreinigungen haben können, der in etwa durch eine häufige Wiederholung — da ja nur kleine Mengen gebraucht werden — aufgehoben werden kann. Handelt es sich um kleine Mengen Verunreinigung in großen Mengen Material, so können die chemischen Methoden der Mikroanalyse — mindestens bei der quantitativen Bestimmung — weiter führen als die spektralanalytischen. Hierbei können aber ebenfalls äußere Verunreinigungen störend auftreten, welche durch die beträchtlichen Mengen aufzuwendender Reagenzien hineingebracht werden[4]). Hier wird von dem Referenten die Methode der elektrolytischen Fällung und Trennung empfohlen. Eine dankbare Anwendung findet die Spektralanalyse bei dem kontrollierenden Verfolg chemischer Operationen: Umkrystallisationen, Destillationen und Absorptionsprüfungen.

Man kann aber die spektralanalytischen Methoden, wenn man sie im Rahmen der übrigen analytischen Methoden betrachtet, heute schon

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **7**, 1168 (1925). — [2]) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Naturw. Kl. 1932, S. 360 u. f. 1931, S. 165 u. f. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **79**, 345 (1930). — [4]) Siehe auch Walther Gerlach, Angew. Chem. **46**, 557 (1933).

als eine selbständige Gruppe innerhalb dieser bezeichnen. Wie die rein chemischen Methoden des Fällens und Lösens aus der Fülle analytischer Nachweismöglichkeiten, wie sie in den sogenannten Vorproben zusammengefaßt sind, sich zu einer Systematik entwickelt haben, so gehen auch die spektralanalytischen Methoden aus jenen hervor. Sie führen die Untersuchung zwar nicht im Lösungszustand, sondern im Dampfzustand durch, aber auch sie bringen die zu bestimmenden Elemente durch Energiezufuhr in einen besonders angeregten Zustand, aus dem heraus sie energetisch stärker zur Geltung kommen. Zu einer systematischen Durchführung sind aber bisher nur wenig Ansätze vorhanden.

A. Schleicher.

(Der Bericht wird fortgesetzt).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fresenius. W. Fischbach. M. Frommes.

Die Verwendung von Oxychinolinabkömmlingen als Reagenzien hat eine ausführliche Bearbeitung gefunden.

R. Berg[1]), der das Oxin [o (8)-Oxychinolin] in die analytische Chemie eingeführt hat[2]), weist darauf hin, daß das Oxin selbst, das mit so vielen Metallen schwer lösliche Niederschläge liefert, kein spezifisches Reagens ist. Er prüfte deshalb, ob man durch Substitution zu spezifischeren Reagenzien gelangen könne.

Er untersuchte das Verhalten der betreffenden Oxychinolinabkömmlinge gegenüber Cu, Ag, Au, Be, Mg, Ca, Cr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ti, Zr, Sn, Pb, Th, Sb, Bi, Cr, U, Mn, $Fe^{\cdots}$, Co, Ni, Pd und Pt.

Er faßt das Ergebnis seiner Prüfungen, hinsichtlich deren Einzelheiten wir auf das Original verweisen, in den Satz zusammen:

„Während das o-Oxychinolin mit einer großen Anzahl von Metallen schwer lösliche Verbindungen liefert, die z. T. nur in essigsaurer Lösung beständig sind, weisen insbesondere die Halogenderivate des Oxins eine besondere Stabilität der Metallkomplexe auch in mineralsaurer Lösung auf. Diese beschränkt sich jedoch nur auf die Metalle Quecksilber, Kupfer, Eisen und Titan, so daß das halogensubstituierte o-Oxychinolin als ein spezifisches Reagens für die genannten Metalle anzusehen ist.“ Mit Ausnahme des in wechselnder Zusammensetzung ausfallenden Quecksilberkomplexes lassen sich die genannten Niederschläge zur quantitativen Bestimmung benutzen.

Fällungsvorschrift für 5,7-Dichlor-8-Oxychinolin. Zu der durch Mineralsäure etwa 0,2 n (für Titansäurebestimmung 0,1 n), etwa 50° warmen, 200 *ccm* betragenden Metallsalzlösung gibt man unter beständigem Umrühren tropfenweise eine 1—2%ige acetonige Lösung des Dichloroxychinolins in geringem Überschuß hinzu. Die

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 208 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **70**, 341; **71**, 23, 171, 321, 369; **72**, 177 (1927); **76**, 191 (1929).

mikrokrystallinischen Niederschläge sind bei Cu grüngelb (13% Cu), bei Fe schwarzgrün (8,03% Fe) und bei Ti orangebraun (9,82% Ti). Man erhitzt zum Sieden, erhält 5 Minuten darin, filtriert noch heiß durch einen Glasfiltertiegel und wäscht mit einer warmen Flüssigkeit aus, die 25% Aceton enthält und 0,04 n mineralsauer ist, schließlich mit reinem heißen Wasser. Nach Trocknen bei 120—140° bis zur Gewichtskonstanz wägt man. Die Belege zeigen sowohl bei Lösungen der reinen Metalle als auch bei solchen, die Fremdmetalle enthalten, gute Übereinstimmung. Bei Gegenwart von Oxalsäure läßt sich Cu auch neben Fe bestimmen.

Die Anwendbarkeit des 5,7-Dibrom-8-Oxychinolins zu quantitativen Bestimmungen haben R. Berg und H. Küstenmacher[1]) näher studiert.

Das Reagens eignet sich ebenso wie das Chlorderivat zur Bestimmung von Kupfer (9,53% Cu), Eisen (5,81% Fe) und Titan (7,17% Ti) allein oder in Gegenwart anderer Metalle. Es gestattet aber auch, diese drei voneinander zu trennen, denn Oxalsäure verhindert die Fällung von Eisen und Titan, Weinsäure, Malonsäure oder Citronensäure nur die des Titans.

In letzteren Fällen setzt man die organischen Säuren als Salze oder freie Säuren (2—3 *g*) zu der schwach salzsauren Metall-Lösung (200 *ccm*), neutralisiert mit Ammoniak und säuert dann mit 10 *ccm* n-Salzsäure wieder an[2]).

Die Fällung erfolgt im wesentlichen ebenso wie bei der Verwendung des Dichlor-8-Oxychinolins.

Die Verfasser benutzen bei reinen Salzen mineralsaure, acetonige (25—30%ige) 0,05—0,0125 n-Lösungen; sie erhalten nach Fällung bei 50° 1—2 Minuten im wallenden Sieden. Bei Anwesenheit fremder Metalle muß man etwas saurere Lösungen (0,04—0,05 n) und dementsprechend etwas mehr Fällungsmittel anwenden.

Die Beleganalysen reiner und Fremdmetalle enthaltender Lösungen, sowie auch die auf Trennung der drei Metalle bezüglichen, zeigen gute Übereinstimmung.

Auch G. Gutzeit und R. Monnier[3]) haben sich mit der Frage der Anwendung von Abkömmlingen des Oxychinolins als Reagenzien beschäftigt.

Das 5,7-Dibrom-8-Oxychinolin ist nicht nur als Reagens auf Kupfer, Eisen und Titan, sondern auch als spezifisches Reagens für Vanadin zu empfehlen.

Bei Abwesenheit von Eisen bringt man auf einer Tüpfelplatte 0,3 *ccm* der zu prüfenden Lösung mit 0,5 *ccm* Reagenslösung zusammen. Vanadin(3) bewirkt einen braunen Niederschlag, bei verdünnten Lösungen eine Braunfärbung.

Ist Eisen vorhanden, so fällt man es mit Natronlauge aus, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und verfährt wie angegeben. Das Re-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **204**, 215 (1932). — [2]) Ist bei der Trennung von Cu und Fe der Niederschlag dunkel, so ist Fe mitausgefallen. Die Bestimmung ist zu verwerfen, da sich das Fe nicht auswaschen läßt. — [3]) Helv. Chimica Acta **16**, 233, 239, 478 und 485 (1933).

agens gibt auch mit Molybdaten und Wolframaten schwer lösliche Verbindungen. In saurer Lösung bewirkt es aber nur mit Eisen und Vanadin(3) Fällungen.

Die übrigen Untersuchungen von Gutzeit und Monnier beziehen sich auf Azo-Derivate des Oxychinolins, die die Verfasser als Reagenzien für Tüpfelreaktionen teils auf Filtrierpapier, teils auf der Tüpfelplatte benutzen.

Die Reaktionen führten die Verfasser stets so aus, daß sie die zu untersuchenden salpetersauren Lösungen zur Trockne eindampften, den Rückstand mit 20%iger Salpetersäure auflösten und damit einerseits Tropfen auf Filtrierpapier mit Reagenstropfen, andererseits 0,3 *ccm* mit 0,5 *ccm* Reagenslösung auf der Tüpfelplatte zusammenbrachten. Nachstehend ist dies durch F. P. und T. P. bezeichnet.

1. Naphthazoxin S_4 (4′-Sulfo-naphthalin-1-azo-5-o-(8)-Oxychinolin. Spezifisches Reagens auf Palladium: F. P. orangefarbiger Ring, T. P. Orangefärbung und roter Niederschlag.

Hg(2) gibt nur in konzentrierter Lösung auf F. P. einen schwachen rosa Ring. Auf T. P. sind nur 3 *mg* noch nachweisbar. Chromate geben grüne Färbungen auf F. P. nur bei mehr als 2 *mg*, auf T. P. nur bei mehr als 3 *mg*. Andere Metalle geben keine Farbreaktionen.

2. Sulfenazoxin (4′-Sulfo-phenyl-1′-azo-5-o-(8)-Oxychinolin). Spezifisches Quecksilberreagens. Hg(2): F. P. rotviolett, T. P. roter Niederschlag. Cu(2): F. P. rot, T. P. Rotfärbung, brauner Niederschlag. Tl: F. P. 0, T. P. schwache Orangefärbung. Mo: F. P. 0, T. P. brauner Niederschlag. Pd: F. P. und T. P. rot, erst allmählich eintretend. Ni(2) F. P. rote Zone, T. P. schwach violett. Cr(6) F. P. und T. P. grün. Zr: F. P. 0, T. P. allmählich schwache orange Färbung. Fällt man die zu prüfende Lösung zuerst mit Natriumsulfid und prüft das Filtrat, so ist die Reaktion für Quecksilber spezifisch.

3. Sulfo-tolazoxin [p-(4′)-Sulfo-(o-tolyl-5-azo-o(8)-Oxychinolin]. Spezifisch für Hg(2) (nicht sehr empfindlich). Hg(2): F. P. schwacher rosa Fleck, T. P. deutlich zinnoberrot (Cl′ stört). Palladium: F. P. 0, T. P. sehr schwach Orange. Fe(3): F. P. 0, T. P. schwach bräunlich, kein Niederschlag.

4. o-Carbazoxin (o-Carboxy-phenyl-5-azo-o (8)-Oxychinolin). Spezifisches Palladiumreagens. Ag: F. P. 0, T. P. rötlicher Niederschlag. Hg(2): F. P. violetter Fleck, brauner Ring, T. P. violetter Niederschlag. Cu(2): F. P. deutlicher rotvioletter Fleck T. P. rubinrot. Vanadin F. P. 0, T. P. schwach braun, Molybdän (in HCl-Lösung): F. P. schwach violetter Fleck, T. P. deutlich violett. Palladium: F. P. sehr typischer violettblauer Fleck, T. P. deutlich violett. Um Palladium neben den anderen Metallen nachzuweisen, dampft man mit Salpetersäure zur Trockne, erhitzt zur dunklen Rotglut, nimmt mit warmer 20%iger Salpetersäure auf, filtriert, gibt in die Lösung ein Körnchen Natriumsulfit und tüpfelt auf mit dem Reagens getränktem F. P., indigoblauer Ring beweist Palladium. $As^{\cdots}$: F. P. sehr schwacher roter Ring, T. P. undeutlich rot. Co(2): F. P. schwacher roter Rand T. P. 0. Ni(2): F. P.

roter Ring. T. P. 0. Cr(3): F. P. braun. T. P. schwach braun. Cr(6): F. P. 0. T. P. braun, kein Niederschlag. Bi: F. P. schwach roter Fleck, T. P. schwach rote Färbung.

5. p-Tolazoxin (p-Tolyl-5-azo-o-(8)-Oxychinolin). In salzsaurer, nicht zu kupferreicher Lösung spezifisch für Molybdän. (Hg, Pd und Ag Bi Cu in HNO_3-Lösung). Ag: F. P. 0, T. P. bräunlichgelb. Hg(2): F. P. deutlich violetter Fleck, T. P. violetter Niederschlag. Cu(2): F. P. undeutlicher dunkelgrüner Fleck, T. P. violetter Niederschlag. Bi: F. P. 0, T. P. braun. Mo (in HCl-Lösung): F. P. violetter Fleck, T. P. sehr deutlich violett. Ru: F. P. dunkler Rand, T. P. braun, kein Niederschlag. Rh: F. P. schwach gelbe Färbung, T. P. dunkle Ränder, kein Niederschlag. Os: F. P. 0, T. P. dunkle Ränder, kein Niederschlag. Ir: F. P. 0, T. P. dunkle Ränder, kein Niederschlag. Au: F. P. 0, T. P. deutlich grüner Niederschlag. Pd: F. P. graugrüner Fleck, T. P. brauner Niederschlag. As: F. P. 0, T. P. bräunliche Färbung. Ni: F. P. dunkel violette Ränder, T. P. 0. Cr(3): F. P. 0, T. P. bräunlich. Cr(6): F. P. 0, T. P. braune Färbung, kein Niederschlag.

6. Phenazoxin (Phenyl-5-azo-o-(8)-Oxychinolin). Spezifisches Reagens für Hg(2) Cu(2) und Pd(2). (Durch Glühen ist Hg entfernbar. Weinsäure maskiert $Cu^{\cdot\cdot}$ $Pd^{\cdot\cdot}$ $Ni^{\cdot\cdot}$, Cl' maskiert $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Pd^{\cdot\cdot}$.) Ag: F. P. 0, T. P. schwacher, brauner Niederschlag. Hg(2): F. P. violetter Fleck. T. P. violetter Niederschlag, Flüssigkeit rosa. Cu(2): F. P. schwach violetter Ring, T. P. brauner Niederschlag, Flüssigkeit rot. Bi(3): F. P. 0, T. P. schwach violett. Molybdän (in salzsaurer Lösung): F. P. sehr schwacher violetter Fleck, T. P. schwach violett. $Rh^{\cdot\cdot\cdot}$: F. P. 0, T. P. allmählich dunkelgrüner Niederschlag. $Au^{\cdot\cdot\cdot}$: F. P. dunkelgrauer Ring, T. P. violett. Pd(2): F. P. violetter Fleck, T. P. violetter Niederschlag. Ni(2): F. P. violetter Rand, T. P. schwach violett. Eisen(3): F. P. brauner Ring, T. P. 0. Mn(2): F. P. 0, T. P. schwach orange. Zn(2): F. P. schwacher violetter Ring, T. P. schwach violett. $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$: F. P. 0, T. P. schwach violett. $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$: F. P. 0, T. P. schwarzbrauner Niederschlag.

Die Verfasser geben noch die Reaktionen von zehn anderen Oxychinolinderivaten an, die sie aber im Gegensatz zu den vorigen nur in Form einer Tabelle mitteilen. In Bezug auf diese, sowie hinsichtlich der Angaben über die Herstellung der Reagenzien verweise ich auf das Original.

Reaktionen liefern die Metalle mit den unter vorstehenden Nummern aufgeführten Oxychinolin(Azo)abkömmlingen Pd **1**, 2, 3, 4, 6, Hg(2) 1 2, 3, 4, 6, Cu(2) 2, 4, 5, 6,, Mo 2, 4, 5, 6, Ag 4, 5, 6, Cr(6) 1, 2, 4, Cr(3) 4, Bi 5, 6, Tl 2, Ni 2, 4, 6, Zr 2, 6, Fe(3) 3, Vd 4, $As^{\cdot\cdot\cdot}$ 4, Co 4, Rn 5, 6, Au 6, Mn 6, Zn 6, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ 6. W. Fresenius.

Quecksilber. Zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in Gegenwart organischer und anorganischer Verbindungen wendet R. Robinson[1]) die Fällung mit unterphosphoriger Säure an.

[1]) Analyst **54**, 145 (1929).

Der abfiltrierte Niederschlag wird mit 0,01 n-Jodlösung und 0,01 n-Thiosulfatlösung titriert.

In reinen Quecksilberlösungen wird das Verfahren folgendermaßen ausgeführt. Die in einer mit Glasstöpsel versehenen konischen Flasche befindliche Quecksilberlösung (Volumen 200 *ccm*) wird mit so viel Salzsäure versetzt, daß 5 *ccm* 2 n-Salzsäure im Überschuß vorhanden sind; dann fügt man 2 *g* Kochsalz, Papierbrei und 30 *ccm* einer Lösung von unterphosphoriger Säure (D 1,137) zu und läßt über Nacht stehen. Am folgenden Morgen wird die Fällung 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt — längeres Erhitzen bei höheren Temperaturen bedingt Quecksilberverluste — 20 Minuten stehengelassen und über Papierbrei abgesaugt. (Zur Herstellung des letzteren digeriert man Filtrierpapier mit 17%iger Salzsäure und wäscht säurefrei aus.) Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wird das Quecksilber samt Filterbrei in das Fällungsgefäß zurückgebracht und mit 100 *ccm* Wasser und 2 *ccm* 30%iger Essigsäure versetzt. Hierauf fügt man einen Überschuß von 0,01 n-Jodlösung (mindestens das Doppelte der Menge, die zur Reaktion mit dem Quecksilber erforderlich ist) und 2 *g* Jodkalium zu. Nach ½ Stunde versetzt man mit einem Überschuß von 0,01 n-Thiosulfatlösung (1 *ccm* Überschuß genügt) und titriert mit 0,01 n-Jodlösung auf schwach Blau.

Die von dem Verfasser angegebenen Beleganalysen reiner Quecksilberlösungen (Chlorid) mit 0,002—0,03 *g* Quecksilber sind im Mittel um etwa 0,3 *mg* zu niedrig.

Der größte zulässige Überschuß an Säure bei dieser Methode ist 5 *ccm* 2 n-Salzsäure. 5 *ccm* konz. Salzsäure geben bei 0,010 *g* Quecksilber einen Fehler von 2,10 *mg*. Das zur Fällung günstigste Flüssigkeitsvolumen beträgt bei einem Überschuß von 5 *ccm* 2 n-Salzsäure 200 *ccm*. Die angewendete Menge unterphosphoriger Säure ist bei reinen Quecksilbersalzen ohne Einfluß (5—40 *ccm*). Bei Gegenwart von Kupfer, Eisen und anderen reduzierend wirkenden Stoffen werden die Bestimmungen gewöhnlich 0,5 *mg* zu niedrig, wenn nicht mindestens 30 *ccm* Säure angewendet werden. Das Vorhandensein von Aluminium erfordert einen genügenden Überschuß von Salzsäure, wenn ein Mitfallen desselben verhindert werden soll. Eisen beeinträchtigt die vollständige Quecksilberfällung, doch kann durch Kochsalzzusatz dieser Mangel beseitigt werden. Kupfer gibt mit dem Fällungsmittel in neutraler oder schwach saurer Lösung einen Niederschlag von Kupferwasserstoff, der bei ungefähr 40° schnell in Kupfer und Wasserstoff zerfällt. In Gegenwart eines Überschusses freier Säure entsteht weder Kupferwasserstoff noch metallisches Kupfer, dagegen Kupferchlorür, das bei der Titration mit Jodlösung Jod verbraucht, sodaß die Quecksilberwerte zu hoch ausfallen. Zusatz von Kochsalz, genügender Salzsäureüberschuß und Überschuß an Fällungsmittel (30 *ccm*) bewirken dagegen gut übereinstimmende Ergebnisse. Bei 0,01—0,02 *g* Quecksilber, 0.5 *g* Kupfer und 1—2*g* Kochsalz sind die Ergebnisse im Mittel um 0,3 *mg* zu niedrig.

Bei Gegenwart von Zink versuchte der Verfasser durch Schwefelwasserstoff Quecksilber und Kupfer zu fällen und den Niederschlag in

Königswasser oder Salzsäure und Brom zu lösen. Infolge von Verflüchtigung von Quecksilber fand er zu niedrige Werte. Versuche, die Fällung mit Hypophosphit in Gegenwart von Zink und Kochsalz vorzunehmen, lieferten übereinstimmende Ergebnisse (0,1 *g* Cu, 0,05 *g* Fe, 0,03 *g* Zn, 2 *g* NaCl, 2 *ccm* überschüssige 2 n-Salzsäure, 30 *ccm* H_3PO_2; Fehler im Mittel aus 10 Versuchen 0,19 *mg*). Die Zerstörung organischer Substanz wurde mit Schwefelsäure unter Zusatz einiger Krystalle Kaliumnitrat im Kjeldahlkolben, der mit zwei Waschflaschen verbunden war, vorgenommen. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln trat selbst in Anwesenheit von Chloriden bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° kein Quecksilberverlust ein.

0,2—0,5 *g* des organischen Materials werden mit 2—25 *mg* Quecksilber im Kjeldahlkolben mit Waschflaschen mit 10 *ccm* Schwefelsäure unter gelegentlichem Zusatz eines Krystalls Kaliumnitrat durch Erhitzen im Ölbad auf 130—150° zersetzt. Nach völliger Zersetzung und Entfernung der schwefligen Säure bringt man den Inhalt der Waschflaschen zur Hauptlösung und neutralisiert, nachdem Unlösliches abfiltriert wurde, mit Natronlauge. Die Flüssigkeit wird dann mit 3 *ccm* überschüssiger 2 n-Salzsäure, 2 *g* Kochsalz und Papierbrei versetzt, auf 200 *ccm* Volumen gebracht und gekühlt. Das Quecksilber wird mit 30 *ccm* unterphosphoriger Säure gefällt. Die Fällung bleibt über Nacht stehen und wird dann wie zuvor weiter behandelt. Die Methode ergibt etwas zu niedrige Werte (0,1—0,5 *mg*), die durch etwaige Verflüchtigung des Quecksilbers bedingt werden.

H. B. Dunnicliff und H. D. Suri[1]) befassen sich mit der volumetrischen Bestimmung von Quecksilber, indem sie von Quecksilberchlorid in neutraler oder salzsaurer Lösung ausgehen. Quecksilberbromid und -sulfid werden in das Chlorid übergeführt; ersteres durch Behandeln mit Chlorgas, letzteres durch Lösen in Königswasser und Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne. Allerdings treten beim Eindampfen zur Trockne Quecksilberverluste ein, wodurch die Ergebnisse um 1% zu niedrig werden.

Die erforderlichen Lösungen sind:

1. eine unter Kohlensäureatmosphäre aufbewahrte Zinnchlorürlösung[2]) bekannten Gehaltes,

2. gestellte Titan(3)-chloridlösung[3]), die vor jedem Gebrauch neu eingestellt werden muß und

3. Eisenalaunlösung (48,20 *g* reines Eisenammonsulfat unter Zusatz von konz. Salzsäure auf 1 *l*), die gegen Titan(3)-chloridlösung gestellt wird.

Ausführung der Methode. Gleiche Teile Zinnchlorürlösung und 25%ige Natriumtartratlösung werden unter Kohlensäureatmosphäre in

[1]) Analyst **54**, 405 (1929). — [2]) E. Knecht u. Eva Hibbert, New Reduction Methods in Volumetric Analysis S. 17 (1925); vergl. auch R. Fresenius, diese Ztschrft. **2**, 57 (1863). — [3]) E. Knecht u. Eva Hibbert, New Reduction Methods in Volumetric Analysis S. 6 (1925); siehe auch die Berichte über die Arbeiten der genannten Autoren in dieser Ztschrft.

einem graduierten Cylinder gemischt. Nach dem Neutralisieren der Salzsäure mit Natriumbicarbonat verdünnt man die Flüssigkeit auf 80—90 *ccm*, setzt immer unter Kohlensäure einen Überschuß von gestellter Eisenalaunlösung zu und titriert mit Titan(3)-chlorid zurück.

Nun wiederholt man das Verfahren, setzt aber vor dem Verdünnen 10 *ccm* Quecksilberchloridlösung zu. Man filtriert das abgeschiedene Quecksilber im Kohlensäurestrom schnell durch einen Goochtiegel, der als Filterschicht eine doppelte Lage Bariumsulfatfiltrierpapier und Asbest enthält, in eine Bürette. Von dem Filtrat werden 10 *ccm* zu einem Überschuß heißer (Wasserbad) gestellter Eisenalaunlösung gegeben; zur Erleichterung der Reduktion des Fe(3) zu Fe(2) wird mit Salzsäure angesäuert; der Überschuß wird mit Titan(3)-chloridlösung zurücktitriert. Nach den Beleganalysen schwankt der Fehler von −0,22 bis +0,55%. Die Methode ist anwendbar für Quecksilberchloridlösungen, deren Normalität zwischen 0,125 n und 0,25 n liegt.

Die Verfasser benutzen noch eine zweite Methode. Zu der wie vorher neutralisierten Zinnchlorürlösung wird die Quecksilberlösung zugefügt; nach der vollständigen Reduktion bringt man auf Volumen und filtriert durch einen Goochtiegel in eine Bürette. Von dem Filtrat läßt man eine genau bekannte Menge zu einem Überschuß gestellter Jodlösung zufließen und titriert mit 0,05 n-Thiosulfatlösung zurück.

Die Genauigkeit dieser Methode ist ungefähr die gleiche.

A. Stock und Mitarbeiter[1]) haben schon früher über die mikrometrische Bestimmung kleinster Quecksilbermengen berichtet. Nunmehr behandeln sie die Maßregeln, die bei der Bestimmung zur Vermeidung einiger Fehlerquellen beobachtet werden müssen[2]).

Kleinere Chlormengen brauchen, da sie die Elektrolyse nicht stören, nicht entfernt zu werden. Größere Chlormengen, wie sie u. a. beim Aufschließen organischen Materials angewendet werden, müssen größtenteils durch Erwärmen des lose bedeckten Gefäßes während einiger Stunden auf dem Wasserbad beseitigt werden. Quecksilberverluste wurden (da es sich nur um sehr kleine Quecksilbermengen handelt) hierbei nicht beobachtet. Dagegen treten beim Durchleiten von Kohlensäure (2 Blasen in 1 Sek.) schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Verflüchtigung von Quecksilber Verluste auf. Bei einem anfänglichen Gehalt von 50 γ Quecksilber (als Chlorid) in 15 *ccm* Wasser fanden die Verfasser

nach 2	stündiger	Behandlung	46 γ Quecksilber
„ 8	„	„	45 γ „
„ 24	„	„	34 γ „
„ 30	„	„	24 γ „

Dagegen soll Durchleiten von Chlor bemerkenswerterweise keine Quecksilberverluste bedingen.

---

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 466 (1926); **39**, 791 (1926); **41**, 546 (1928); **42**, 429 (1929); **44**, 200 (1931); vergl. diese Ztschrft. **69**, 94, 95 (1926); **77**, 345 (1929); **79**, 62 (1930); **87**, 356 (1932); **93**, 476 (1933). — [2]) A. Stock, H. Lux, F. Cucuel und H. Köhle. Angew. Chem. **46**, 62 (1933).

Zur Fällung des Quecksilbersulfids leitet man in die salzsaure Quecksilberchloridlösung (10 *ccm* konz. Salzsäure auf 100 *ccm*), der gemäß der früher angegebenen Analysenvorschrift[1]) etwa 20 *mg* Kupfer zugesetzt werden, zunächst kurze Zeit Schwefelwasserstoff in der Kälte ein, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbad und noch während des Erkaltens. Der Kolben wird darauf verschlossen. Am nächsten Tag bringt man nach dem Dekantieren der Flüssigkeit (das hierzu benutzte Filter wird in das Fällungsgefäß zurückgegeben) den mit 20 *ccm* Wasser aufgeschlämmten Niederschlag in verschlossenem Gefäß durch Chlor in Lösung. Nach Entfernung des Chlors trennt man die Lösung durch Abgießen und Filtrieren von Schwefel, Filterfasern und etwa vorhandener organischer Substanz, säuert mit Salzsäure an und fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff wie vorher. Das mit 5—10 *ccm* Wasser aufgeschlämmte Sulfid behandelt man wieder mit Chlor und elektrolysiert die abfiltrierte Lösung.

γ Hg angewendet . . .	100	50	20,0	10,0	1,0	0,2
γ „ gefunden . . .	97,98	49,50	20,0; 20,1	10,1; 9,8	0,98	0,18
		50	19,6	9,7	1,02	0,17

In salpetersaurer Lösung treten bei der Sulfidfällung bei 20 γ Quecksilber bis zu 25% Quecksilberverluste auf, teils bedingt durch die äußerst feine Verteilung des Niederschlags, der vom Filter nicht vollständig zurückgehalten wird, teils durch Oxydation bei Anwesenheit ungenügender Schwefelwasserstoffmengen.

Durch folgende Arbeitsvorschrift läßt sich der Übelstand beseitigen. Die über Nacht mit dem Niederschlag unter Schwefelwasserstoffdruck stehende Flüssigkeit wird durch Porzellanfiltertiegel (A I der Staatlichen Porzellan-Manufaktur, Berlin) gesaugt. Die im Tiegel befindliche geringe Menge des Sulfids wird durch Durchsaugen von Chlor in Lösung gebracht; die Hauptmenge löst man in der oben beschriebenen Weise und filtriert die erhaltene Lösung durch den Filtertiegel, worauf die zweite Fällung als Sulfid folgt.

Lösungen von 50 γ Quecksilber (als Chlorid) in 500 *ccm* Wasser und 20 *ccm* konz. Salpetersäure ergaben im Mittel aus vier Bestimmungen 48,93 γ. Bei Anwendung von 50 *ccm* konz. Salpetersäure betrug das Mittel aus zwei Versuchen 48,90 γ

Die Verfasser geben dann noch Vorsichtsmaßregeln an, die beim Abdestillieren kleiner, auf Kupfer elektrolytisch niedergeschlagener Quecksilbermengen beobachtet werden müssen, wenn eine Verstopfung der mit fester Kohlensäure oder mit flüssiger Luft gekühlten Capillare durch Eis vermieden werden soll[2]). Es ist zweckmäßig, den Kathodendraht mehrere Stunden im Exsiccator zu trocknen. Damit die Ätznatronschicht, die die innere Seite des Destillationsröhrchen auskleidet, beim Erhitzen keine Feuchtigkeit abgibt, wird das Rohr folgendermaßen vorbereitet. Zunächst benetzt man das Röhrchen bis zur Capillare mit

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 476 (1933). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 200 (1931).

Natronlauge, dann trocknet und erhitzt man den mit dem Ätznatron überzogenen linken Teil. Nach dem Erkalten wird der quecksilberhaltige Kupferdraht in die Röhre eingeführt (während dieser Operation wird ein trockner Luftstrom von rechts durchgeleitet). Dann schmelzt man das Rohr links vom Draht zu; nach dem Abnehmen des Gummischlauches durch den die Luft eingeleitet worden ist, wird diese Seite umgebogen. Darauf folgt das Abdestillieren des Quecksilbers.

Zu viel Quecksilber kann gefunden werden durch den Gehalt an diesem in den meisten Reagenzien und in der Luft der Arbeitsräume.

Rohe Salzsäure enthält in 100 *ccm* 40—200 γ, „zur Analyse" 0,3 bis 0,6 γ, „für forensische Zwecke" (Schering-Kahlbaum) 0,02—0,03 γ.

Schwefelsäure „roh" 180 γ; „zur Analyse" 0,1 γ.

Salpetersäure „zur Analyse" 0,6—2 γ und „gewöhnliche" 4—8 γ. In Phosphorsäure „purissimum" konnten nachweisbare Mengen nicht ermittelt werden.

Dagegen fand man in Wasserstoffsuperoxyd (100 *ccm* Perhydrol) 0,1 γ und in Natriumhydroxyd (purum) in 100 *g* 0,7 γ.

Harnstoff „technisch und D. Ap. V" enthielt 4 –7 γ, „Urea Kahlbaum" 1,8 γ.

Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und Salzsäure, ebenso Leitungswasser, destilliertes Wasser und das zur Fällung benutzte Kupfersulfat (zur Analyse) sind frei von Quecksilber.

Chlor nimmt beim Durchleiten durch zinnoberhaltige Gummischläuche Quecksilber auf. (50 *l* Chlor, Schlauch 1 *m* lang, 13 γ). Bei Vermeidung von Gummischlauch und Anwendung nur einer Gummidichtung enthalten 50 *l* Chlor ½—2 γ, bei Dichtung mit Picein 0,01 bis 0,04 γ. Durch Verflüssigung des Chlors und Wiederverdampfen können höhere Gehalte auf etwa 0,1 γ/50 *l* verringert werden.

Kupferdrähte mit wenig auf ihnen niedergeschlagenem Quecksilber nehmen, sobald sie im Exsiccator längere Zeit neben solchen mit mehr Quecksilber liegen, davon auf; so enthielt ein Draht mit ursprünglich 0,01 γ nach 6stündigem Liegen neben einem Draht mit 100 γ 1,35 γ.

Durch Versuche stellten die Verfasser fest, daß der Titer sehr verdünnter Quecksilber(2)-chloridlösungen bei längerem Stehen sank und ein großer Teil des Quecksilbers in irgendeiner Form an das Glas gegangen war; verdünnte Lösungen dürfen daher erst kurz vor ihrer Benutzung hergestellt werden.

Unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln gelingt es — wie die Beleganalysen zeigen — Quecksilbermengen von 0,1 γ bis zu 0,01 γ mit befriedigender Genauigkeit quantitativ zu ermitteln.

B. W. Nordlander[1]) benutzt zur Bestimmung von Quecksilberdampf die Reaktion mit aktivem Selensulfid, das nach der folgenden Methode hergestellt wird:

Eine im Liter ungefähr 100 *mg* Aluminium enthaltende Aluminiumchloridlösung[2]) wird bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff in

[1]) Ind. Eng. Chem. 19, 518 (1927). – [2]) $AlCl_3$ bewirkt die Ausscheidung des Selensulfids in geeigneter Form.

einer teilweise geschlossenen Flasche gesättigt. Während des Einleitens fügt man langsam eine Lösung von seleniger Säure zu, wobei ein gelber Niederschlag entsteht, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wird. Durch kurze Belichtung im starken Sonnenlicht färbt sich das Sulfid leicht rötlich, jedoch kehrt im Dunkeln die gelbe Farbe zurück. Langes Belichten bewirkt eine bleibende, rote bis rötlich violette Färbung. Beim Reiben wird der Niederschlag stark elektrisch.

Das Selensulfid trägt man durch Reiben mit einem Baumwollpfropfen auf glattes und dichtes Papier, Holz, Celluloid, gewisse Metalle wie Blei u. dergl. auf.

Mit dem so hergestellten Reagens gibt Quecksilberdampf eine Schwarzfärbung, die der Quecksilberdampf-Konzentration und der Zeit der Belichtung proportional ist. Außerdem hängt die Färbung von der Temperatur ab und von der linearen Schnelligkeit des Gasgemisches. Die Intensität ist der Quadratwurzel der Geschwindigkeit proportional.

Trocknet man das Gas über Phosphorsäureanhydrid, so tritt, selbst bei hoher Temperatur, keine Reaktion ein; sie ist also an die Gegenwart von Feuchtigkeit gebunden.

Belichtet man lange, so bildet sich eine nur geringe Rötung, weil das Sulfid sich wieder zersetzt. Beträgt die Geschwindigkeit 1 *m* in der Sekunde, die Reaktionstemperatur 70° C, so kann eine Quecksilberkonzentration in Luft von 1:4 Mill. in 4 Minuten festgestellt werden. Bei Zimmertemperatur verläuft der Nachweis langsamer und selbst bei − 15° ist die Reaktion noch ausführbar, jedoch darf in diesem Fall die Quecksilberkonzentration 1:20 Mill. nicht übersteigen.

Die Färbungen vergleicht der Verfasser mit einer Farbenskala, die er sich durch Einwirkung verschiedener Belichtungszeiten auf eine willkürlich gewählte Konzentration hergestellt hat. Hierdurch kann er Konzentrationen von 1:8 Mill. bis 1:15000 messen. Letztere entspricht der bei 70° mit Quecksilber gesättigten Luft.

Die Reaktion ist für Quecksilber spezifisch, jedoch muß es im flüssigen oder dampfförmigen Zustand vorliegen, da Quecksilber-Ion auf das Selensulfid ohne Einfluß ist.

B. W. Nordlander[1]), der die von J. A. Turner[2]) zur Bestimmung des Quecksilberdampfes in Luft angewendeten Methoden – Königswassersprühverfahren und Amalgamationsverfahren — einer Nachprüfung unterzieht, kommt auf Grund seiner Versuche zu folgendem Ergebnis: Beide Methoden ergeben fehlerhafte Resultate, da weder verdünntes Königswasser (1:3), noch Blattgold unter den angewendeten Versuchsbedingungen genügend schnell mit dem Quecksilberdampf in Reaktion tritt, so daß nur ein sehr kleiner Teil des Dampfes aus der Luft entfernt wird. Nur etwa 0,2% des vorhandenen Quecksilbers können hiernach bestimmt werden. Besser als Königswasser wirkt jedenfalls

[1]) Ind. Eng. Chem. **19**, 522 (1927). — [2]) U. S. Public Health Repts. **39**, 329 (1924), also published as Reprint 903; Ind. Eng. Chem. **16**, 898 (1924).

Salpetersäure allein, da hierbei die Gefahr, daß das Quecksilber sich mit einer schützenden Hülle von Chlorid umgibt, nicht eintreten kann.

W. Fischbach.

Stickstoffverbindungen. I. Stone[1]) beschreibt ein haltbares Reagens zum Nachweis von Nitrit. Die Empfindlichkeit beträgt 0,01 *mg* N_2O_3 im *ccm*. Die neutralisierte nitrithaltige Lösung wird mit 0,5 *ccm* der Reagenslösung, die aus 1 *ccm* Anilin, 1 *g* Phenol, 15 *ccm* konz. Salzsäure und 150 *ccm* Wasser besteht, versetzt. Nach Zusatz von Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion entsteht eine tief gelbe Färbung. Ist die Lösung an sich schon gelb gefärbt, so ist die Färbung durch Extraktion mit Amylalkohol unschädlich zu machen.

Die quantitative Untersuchung auf Nitrit mit dem Trommsdorffschen Reagens[2]), das durch 4stündiges Kochen eines Gemisches von $ZnCl_2$ und Stärke und Zugabe von ZnJ_2 hergestellt wird, ist von A. Coquillat[3]) eingehender untersucht worden. Auf Grund seiner Versuche schlägt er eine Lösung vor, die im Liter 10 *g* KJ, 1 *g* lösliche Stärke und 20 *g* NaCl enthält. Von dieser sollen nicht weniger als 5 *ccm* benutzt werden, da die Empfindlichkeit mit der Menge der zugesetzten Lösung steigt. Jede Reaktion, die innerhalb 30 Minuten eintritt, kann als positiv angesehen werden. Es lassen sich noch 0,02 *mg* Nitrit im Liter nachweisen. Die von J. E. Thresh[4]) vorgeschlagene Lösung (5 *g* KOH, 10 *g* KJ, 1 *g* Stärke auf 1 Liter) ist dem Trommsdorffschen Reagens vorzuziehen, da sie empfindlicher und haltbarer ist. Ähnlich verhält sich die Lösung von G. Denigès mit CdJ_2, das gegenüber dem von Trommsdorff verwendeten ZnJ_2 bequemer erhältlich ist und die gleichen Dienste leistet.

Kleine Mengen salpetrige Säure lassen sich nach E. v. Migray[5]) in mineralsaurer Lösung mit Indigosolen, die hierbei in unlösliche Indigosolfarbstoffe übergehen, colorimetrisch quantitativ nachweisen.

Für das Verfahren wurde eine 10%ige wäßrige Indigosol 04 B-Lösung benutzt, jedoch sind auch andere Indigosole brauchbar.

1 *mg* Nitrit (N_2O_3) im Liter erkennt man durch eine sofort auftretende Blaufärbung. Bei geringeren Mengen bildet sich die Färbung nach einigen Sekunden. Hierbei empfiehlt es sich, den Farbton mit einer Lösung bekannten Gehaltes zu vergleichen. Mit Mengen über 1 *mg* tritt der Farbstoff in Form eines flockigen Niederschlags auf.

In Gegenwart von Ferrisalzen und Chromaten ist der Nachweis nicht ausführbar, da beide die gleiche Reaktion geben; Salpetersäure und Chlorate sind ohne Einwirkung.

Zur Ausführung des Nachweises wird die nitrithaltige Lösung (100 *ccm*) mit 5 Tropfen der erwähnten Indigosollösung und 5 *ccm* Schwefelsäure (1:4) im Mischcylinder gut durchgeschüttelt.

[1]) Chemist-Analyst **22**, 10 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1975 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **8**, 358 (1869). — [3]) Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **22**, 523 (1924); durch Chem. Zentrbl. **96**, I, 1638 (1925). — [4]) Chem. News **62**, 203 (1890). — [5]) Chem. Ztg. **57**, 94 (1933).

Zur titrimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure benutzt E. von Migray[1]) Kaliumbromat, das hierbei reduziert wird. Früher schon verwendete M. Scholtz[2]) umgekehrt zur Bestimmung der Bromate salpetrige Säure.

Das in einem verschließbaren Erlenmeyerkolben befindliche Gemisch aus der zu untersuchenden Probe mit 0,04—0,2 *g* Nitritgehalt und 20—50 *ccm* genau abgemessener 0,1 n-Kaliumbromatlösung versetzt man mit 5 *ccm* Salzsäure (konz.). Der Kolben wird sofort verschlossen und der Inhalt gut umgeschüttelt. Nach einiger Zeit (2—3 Minuten) gibt man 1—2 *g* Jodkalium zu; nach eingetretener Lösung wird die überschüssige Bromsäure mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. 1 *ccm* der 0,1 n-Bromatlösung gibt 0,0038 *g* N_2O_3 an.

Ein großer Bromatüberschuß ist unbedingt zu vermeiden, weil sonst beim Jodkaliumzusatz bestimmbare Mengen Brom entweichen.

Der von F. P. Treadwell und C. Mayr[3]) zu Sulfid- und Rhodanidbestimmungen benutzte Apparat läßt sich auch für die salpetrige Säure verwenden. Man erhält selbst bei großem Bromatüberschuß genaue Werte. Die Bromatlösung kann hierbei durch gestellte Natriumhypochloritlösung ersetzt werden.

R. D. Cool und J. H. Yoe[4]) vergleichen eine Anzahl volumetrischer Methoden zur Bestimmung von Nitriten. Sie verwenden zu ihren Versuchen 10—20 *ccm* einer im Liter 5 *g* umkrystallisiertes (chemisch reines) Natriumnitrit enthaltenden Lösung.

Permanganatmethoden. Die direkte Permanganattitration ergibt in stark saurer Lösung unbefriedigende Werte. Fügt man dagegen zu einer neutralen Nitritlösung Permanganatlösung bis zur Färbung zu, säuert dann schwach an und titriert ohne weiteren Säurezusatz, so erhält man niedrige Resultate, die jedoch an den theoretischen Wert näher herankommen als bei der direkten Titration. Bei 50 *mg* Nitrit beträgt der Fehler gleichmäßig — 1,4% und bei 100 *mg* — 2,2%.

Säuert man die schwach saure Lösung erst kurz vor dem Endpunkt der Titration an[5]), so ergibt sich für 50 *mg* keine Verbesserung (Fehler — 1,3%), dagegen beträgt bei 100 *mg* der Fehler nur — 1,4%.

Das von R. H. Adie und Th. B. Wood[6]) vorgeschlagene Verfahren ergab bei der Nachprüfung im Mittel einen Fehler von + 0,1%. Zunächst wird durch Vorversuch in stark saurer Lösung die annähernde Menge Permanganatlösung ermittelt. Zur genauen Bestimmung fügt man zu der auf 100 *ccm* verdünnten neutralen Nitritlösung 1 *ccm* Permanganatlösung weniger hinzu, als bei dem Vorversuch verbraucht worden ist, säuert mit 10 *ccm* 6 n-Schwefelsäure an und titriert zu Ende.

Gibt man nach G. Lunge[7]) umgekehrt die Nitritlösung zu ange-

[1]) Chem. Ztg. **57**, 48 (1933). — [2]) Arch. der Pharm. **243**, 353 (1905); vergl. auch diese Ztschrft. **76**, 408 (1929). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **92**, 127 (1915); vergl. diese Ztschrft. **56**, 55 (1917). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 112 (1933). — [5]) S. Feldhaus, diese Ztschrft. **1**, 426 (1862). — [6]) Journ. of Chem. Soc. (London) **77**, 1076 (1900); vergl. diese Ztschrft. **48**, 53 (1909). — [7]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **10**, 1074 (1877); Chem. Ztg. **28**, 501 (1904); vergl. diese Ztschrft. **50**, 460 (1911).

säuerter Permanganatlösung (0,6 n mit Schwefelsäure), so erhält man im Mittel bei schneller Titration um 0,4% zu niedrige Werte, die durch die in der Nähe des Endpunkts nur langsam eintretende Entfärbung des Permanganats hervorgerufen werden. Bei 30—40° tritt die Entfärbung etwas schneller als bei Zimmertemperatur ein; trotzdem muß auch hier die Titration besonders nahe dem Endpunkt langsam ausgeführt werden. Durch gemäßigte Titration gelingt es, die Genauigkeit auf — 0,1% zu erhöhen und bei sehr langsamer Titration in der Nähe des Endpunkts steigt der Fehler im Mittel auf + 0,1%.

Wird die Nitritlösung zu überschüssigem Permanganat gegeben — hierbei tritt eine Beschleunigung der Reaktion ein — so kann der Überschuß mit Natriumoxalat, Oxalsäure oder Ferrosulfat ermittelt werden. Betrug der Überschuß an Permanganat 3–36% und wurde die 90° warme Lösung (die Temperatur darf während der Titration nicht unter 60° C sinken) mit Oxalat zurücktitriert, so war das Ergebnis um 0,3% im Mittel zu hoch. Bei höherem Permanganatzusatz wird der Fehler größer (bei ungefähr 130%: 0,6%). In diesem Fall tritt beim Erhitzen der Permanganatlösung ein Niederschlag auf, der durch einen geringen Zusatz von Oxalat wieder in Lösung gebracht wird. Dann gibt man wieder einen geringen Überschuß Permanganat zu und titriert mit Oxalat zurück. Die Rücktitration des Permanganats mit Ferroammonsulfat bei gewöhnlicher Temperatur ergibt den gleichen Fehler wie mit Oxalat. Bei langsamem Zufügen des Sulfats bildet sich ein geringer Niederschlag, bei schnellem Zufügen dagegen keiner.

Die von W. Kubel[1]), C. R. Fresenius[2]) und J. S. Laird und T. C. Simpson[3]) angegebenen Verfahren zur Bestimmung von salpetriger Säure, die nach dem Überschuß von Permanganat ein überschüssiges Reduktionsmittel zusetzen — Natriumoxalat, Ferroammonsulfat, Wasserstoffperoxyd — und dann mit Permanganat zu Ende titrieren, ergeben jede im Mittel einen Fehler von + 0,2%.

Jodometrische Verfahren. Von diesen liefern nur die von M. L. Griffin[4]) und die von F. Raschig[5]) angegebenen befriedigende Ergebnisse.

Bei Griffin werden Nitrit und gestellte Permanganatlösung zum Kochen erhitzt und angesäuert. Nach etwa 10 Minuten kühlt man die Lösung ab und bestimmt den Permanganatüberschuß jodometrisch. Fehler im Mittel — 0,1%.

Die von F. Raschig angegebene Methode arbeitet bei Zimmertemperatur. Nitrit und Permanganatlösung bleiben nach dem Ansäuern 2 Minuten stehen.

Das Verfahren liefert im Mittel um 0,1% zu hohe Werte.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **102**, 229 (1867). — [2]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., II. S. 163 (1887). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 524 (1919); vergl. auch diese Ztschrft. **62**, 475 (1923). — [4]) Technical Methods of Analysis S. 28 (1921). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 3911 (1905); vergl. diese Ztschrft. **50**, 460 (1911).

Verschiedene Methoden. Die von Sanin[1]) vorgeschlagene Methode mit salzsaurem Hydroxylamin ergab bei 50 *mg* Natriumnitrit einen Fehler von + 0,4%; bei 100 *mg* betrug der Fehler − 1,2%. Das Hydroxylamin wird vor und nach der Reaktion

$$NaNO_2 + NH_2OH.HCl = NaCl + N_2O + 2\,H_2O$$

mit gestellter Natriumhydroxydlösung titriert.

Andere von W. M. Fischer und N. Steinbach[2]), J. Grossmann[3]), Moir[4]), B. Grützner[5]) und A. G. Green und F. Evershed[6]) vorgeschlagene Verfahren, ergeben große und veränderliche Fehler.

Zur direkten Titration von Nitraten benutzt A. W. Wellings[7]) Titan(3)-chlorid und Alizarin als Adsorptionsindikator. Eine durch Alizarin rot gefärbte, neutrale Nitratlösung wird durch einige Tropfen Titan(3)-chloridlösung in der Hitze graugrün, beim Kochen jedoch wieder rot. Schreitet die Titration fort, so bildet sich ein Niederschlag und die Farbänderung erfolgt an den kolloiden Teilchen des Niederschlags. Die Titration setzt man so lange fort, bis beim Kochen die rote Färbung nicht wieder auftritt. Im Endpunkt ist die Lösung dauernd grau gefärbt. Die Titration ist quantitativ.

Über seine Erfahrungen betreffend die Bestimmung kleiner Mengen Nitratstickstoff nach verschiedenen colorimetrischen und titrimetrischen Methoden berichtet B. G. Simek[8]). Die Reduktionsmethoden von Devarda[9]), Ulsch[10]) und Arnd[11]) haben keine befriedigenden Ergebnisse gezeitigt. Die Methode von J. H. Gladstone und A. Tribe[12]) ist wohl für colorimetrische, aber nicht für titrimetrische Messungen verwendbar. Die Marx-Trommsdorffsche Indigomethode[13]) lieferte nach einigen unbedeutenden Änderungen die günstigsten Resultate.

Das bei der Zersetzung von Calciumcyanamid mit Kaliumsulfat und konz. Schwefelsäure erhaltene Ammonsulfat wird nach M. L. Tschepelewetzki und R. D. Fajn[14]) bromometrisch titriert.

$$(NH_4)_2SO_4 + 3\,Br_2 + 8\,Na_2HPO_4 = N_2 + 6\,NaBr + Na_2SO_4 + 8\,NaH_2PO_4.$$

Es ergibt sich hierbei gegenüber der Titration des Kjeldahldestillats eine Abweichung von ± 0,5%.

5 *g* Einwage werden mit 15 *g* Kaliumsulfat und 50 *ccm* konz. Schwefelsäure kjeldahlisiert und auf ein Volumen von 500 *ccm* gebracht. 50 *ccm*

[1]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Soc. **41**, 791 (1909). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **78**, 134 (1912); vergl. diese Ztschrft. **52**, 393 (1913). — [3]) Chem. Ztg. **16**, 818 (1892); vergl. diese Ztschrft. **91**, 381 (1933). — [4]) Journ. South. African Assoc. Anal. Chem. **4**, 3 (1921). — [5]) Arch. der Pharm. **235**, 241 (1897); vergl. diese Ztschrft. **38**, 111 (1899). — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. **5**, 633 (1886); vergl. diese Ztschrft. **26**, 638 (1887); Chem. News **65**, 109 (1892). — [7]) Trans. Faraday Soc. **28**, 665 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2339 (1932). — [8]) Chemické Lysti **22**, 353 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, I, 1842 (1929). — [9]) Vergl. diese Ztschrft. **33**, 113 (1894). — [10]) Diese Ztschrft. **30**, 175 (1891); vergl. auch **32**, 241 (1893) und **33**, 611 (1894). — [11]) Vergl. diese Ztschrft. **57**, 196 (1918). — [12]) Chem. News **37**, 68 (1878). — [13]) Diese Ztschrft. **8**, 365 (1869). — [14]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 865 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 573 (1932).

(0,5 *g*) des blanken Filtrats werden wieder auf 500 *ccm* gebracht; hiervon werden 10 *ccm* zur Analyse verwendet. Diese titriert man nach Zusatz von 27—28 *ccm* 10%iger sekundärer (Di-)Natriumorthophosphatlösung analog dem Blindversuch. Blindversuch: 27—28 *ccm* Dinatriumphosphatlösung werden mit 20 *ccm* 0,05 n-Bromwasser (120 *g* Bromkalium + 2—3 *ccm* Br_2/l) versetzt. Dann läßt man 15 Minuten stehen und gibt 25 *ccm* 0,2 n-KJ-Lösung und 20 *ccm* 20%iger Phosphorsäure zu. Nach 5 Minuten titriert man das Jod mit 0,02 n-Thiosulfatlösung.

W. Fischbach.

Selen und Tellur. Die Bestimmung des Selens in Seleniten mittels Hydrazins ist von V. Hovorka[1]) studiert worden. Beim Kochen angesäuerter Lösungen von seleniger Säure mit Hydrazin kann man stets die Bildung von Selenwasserstoff beobachten. Außer durch den Geruch läßt sich Selenwasserstoff nachweisen, indem man die beim Kochen des Reaktionsgemisches sich entwickelnden Dämpfe auf Papier einwirken läßt, das mit einer verdünnten Lösung von Bleiperchlorat oder Bleiacetat befeuchtet ist; es findet Schwarz- oder Braun-Färbung durch PbSe statt. [Man hat die Bildung von Selenwasserstoff auch bei der Reduktion der selenigen Säure durch Stannochlorid, nascierenden Wasserstoff (Zink und Magnesium mit Säuren), Semicarbazid, Semioxamazid, unterphosphorige Säure (schon in der Kälte), Hydrosulfit, Rongalit[2]) beobachtet.] Bereits J. Jannek und Julius Meyer[3]) haben gefunden, daß bei der Reduktion von SeO_2 durch Hydrazin zu niedrige Selenwerte erhalten werden können. Nach ihrer Ansicht sind die Selenverluste durch das Mitreißen von Selen durch den aus der Flüssigkeit entweichenden Stickstoff bedingt. Die Bildung von Selenwasserstoff läßt sich nach Hovorka vermindern, wenn man lediglich einen geringen Überschuß von Reduktionsmittel verwendet, in verdünnter und in schwach saurer, am besten organischsaurer, und zwar citronensaurer Lösung reduziert. Auch Jannek und Meyer sowie W. D. Treadwell[4]) empfehlen, bloß einen geringen Überschuß von Hydrazin zu verwenden. Nur frisch reduziertes oder nascierendes Selen wird durch Hydrazin in saurer Lösung zu H_2Se reduziert. In der Nähe des Siedepunktes und bei starker Stickstoff-Entwicklung ist die Bildung von H_2Se am stärksten. Von den Salzen und anderen Verbindungen des Hydrazins, die in der Literatur zur Reduktion der selenigen Säure in saurer Lösung empfohlen werden, gibt das Hydrat die besten Resultate. Das Hydrochlorid reduziert nur langsam, während das Sulfat bei im übrigen gleichen Bedingungen die Bildung von H_2Se begünstigt[5]).

Hovorka hat den Einfluß, den Säuren und wechselnde Mengen

[1]) Collect. Trav. chim. de Tchécoslovaquie **4**, 301 (1932). — [2]) Natriumsalz der Oxymethansulfinsäure. — [3]) Ztschrft f. anorg. Chem. **83**, 90 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 152 (1914). — [4]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 235 (1923). — [5]) Hovorka gibt keine Erklärung für dieses eigenartige Verhalten des Hydrochlorids und des Sulfats, das um so auffallender ist, als es sich bei den Versuchen des Verfassers nur um ganz geringe Hydrazin-, Hydrochlorid-, bezw. Sulfatkonzentrationen handelt. M. F.

Hydrazin auf die Selenresultate ausüben, besonders studiert. Unter sonst gleichen Umständen hat er mit schwefliger Säure, nach Jannek und Meyer mit Hydrazinhydrochlorid, nach P. Jannasch und M. Müller mit Hydrazinsulfat und HCl und unter Zusatz von 25 *ccm* von 9 verschiedenen Säuren (von n-Konzentration) mit 1 und 2 *ccm* Hydrazinhydrat in einem Volumen von 200 *ccm* 1 Stunde gekocht. Er hat die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt und zieht daraus folgende Schlüsse. Die Oxalsäure gibt zu hohe Werte. Gute Resultate erhält man beim Ansäuern mit anderen organischen Säuren, besonders mit Citronensäure; die Werte nähern sich am meisten denjenigen, die man beim Reduzieren mit SO_2 erzielt. Wenn die Menge Reduktionsmittel von 1 *ccm* auf 2 *ccm* erhöht wird, erniedrigen sich die Selenwerte, was zweifelsohne auf eine vermehrte Bildung von H_2Se zurückzuführen ist. Die besten Selenwerte erhält man mit SO_2. Die nach dem Verfahren Jannek-Meyer erhaltenen Zahlen sind etwas niedriger. Noch niedrigere Werte erhält man nach Jannasch. [Von den Ergebnissen der Versuche mit Oxalsäure abgesehen, müssen meines Erachtens die weitgehenden Folgerungen Hovorkas als gewagt bezeichnet werden, da sie auf nur sehr kleinen Gewichtsunterschieden fußen; die niedrigste der 18 Zahlen ist 0,1077 *g* und die höchste 0,1080 *g*; der größte Unterschied zwischen den 18 Werten beträgt demnach nur 0,3 *mg*. Diese kleinen Unterschiede können u. a. auf die Verwendung von Porzellanfiltertiegeln zurückzuführen sein. Diese Tiegel sind zwar für den gewöhnlichen Laboratoriumsbetrieb sehr gut brauchbar; vollständig widerstandsfähig sind sie jedoch nicht; siehe hierzu G. F. Hüttig und K. Schmitz[1]), sowie L. Moser und W. Maxymowicz[2]). Die von Hovorka beobachteten Gewichtsunterschiede liegen meines Erachtens noch innerhalb der Fehlergrenze. M. F.]

Zur analytischen Chemie des Selens haben W. Geilmann und Fr. W. Wrigge[3]) wertvolle Beiträge geliefert.

1. Über die Trennung der Metalle vom Selen durch Reduktion in alkalischer Lösung. Die Verfasser haben bereits früher[4]) gezeigt, daß Kupferselenite durch Reduktionsmittel in alkalischer Lösung in Kupferoxydul und Alkaliselenit zerlegt werden; andere Metallselenite verhalten sich ähnlich. Als Reduktionsmittel verwenden Geilmann und Wrigge eine Flüssigkeit, welche dem von V. Lenher[5]) für die Analyse unlöslicher Silbersalze empfohlenen photographischen Entwickler ähnlich ist. 15 *g* Hydrochinon und 80 *g* Natriumsulfit[6]) werden in 500 *ccm* Wasser gelöst; eine zweite Lösung besteht aus 100 *g* Natriumhydroxyd in 500 *g* Wasser; unmittelbar vor Gebrauch

[1]) Diese Ztschrft. **64**, 224 (1924). — [2]) Chem. Ztg. **50**, 326 (1926); vergl. diese Ztschrft. **79**, 291 (1930). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **210**, 357 (1932). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **197**, 378 (1931). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **35**, 546 (1913). — [6]) Aus den Angaben der Verfasser ist nicht ersichtlich, welches Natriumsulfit verwendet werden soll. Das „Natriumsulfit krystallisiert" des Handels ist nach der Formel $Na_2SO_3 + 7\,H_2O$ zusammengesetzt. Außer diesem Salz ist im Handel noch „Natriumsulfit getrocknet" erhältlich, dessen Wirkungswert beinahe doppelt so groß ist. M. F.

werden gleiche Teile der zwei Lösungen miteinander gemischt. Zur Bestimmung des Selens und der Schwermetalle in den natürlich vorkommenden Seleniten[1]) wird die Probe, die nicht mehr als 0,1 bis 0,2 *g* Selen enthalten soll, im bedeckten 400 *ccm*-Becherglas in möglichst wenig Salpetersäure (D 1,2) gelöst; dann wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit 50—75 *ccm* Wasser auf, versetzt die (trübe) Lösung mit 25—30 *ccm* der gemischten Reduktionsflüssigkeit, kocht unter starkem Umrühren etwa 5 Minuten und digeriert noch ½ Stunde auf dem Wasserbad. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen und nach den üblichen Verfahren auf Schwermetalle untersucht. Das alkalische Filtrat wird mit konz. Salzsäure stark angesäuert und mit schwefliger Säure und $^1/_3$ des Volumens an konz. Salzsäure versetzt. Das ausgefallene rote Selen wird durch kurzes Kochen in graues umgewandelt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit heißem Wasser wird nach dem Vorschlag von J. Jannek und J. Meyer[2]) bei 120—130° getrocknet.

In Salpetersäure unlösliche Selenite bringt man durch Erhitzen mit möglichst wenig Salzsäure unter tropfenweisem Zufügen von Salpetersäure am Rückflußkühler in Lösung. Zur Reduktion der Selensäure wird kurze Zeit gekocht; nachdem die freie Säure durch Zusatz von Natronlauge annähernd neutralisiert ist, wird die alkalische Reduktion ausgeführt.

Das Quecksilber wird als Metall gefällt. Infolge der außerordentlich feinen Verteilung läßt es sich nicht ohne erhebliche Verdampfungsverluste trocknen; selbst wenn nach dem Vorschlag von H. H. Willard und A. W. Boldyreff[3]) durch Waschen mit Aceton und Durchsaugen trockner Luft entwässert wird, treten Verluste infolge Verdampfung ein. Ist jedoch außer dem Quecksilber mindestens die 1½fache Menge Silber vorhanden, so bildet sich bei der Reduktion ein Amalgam, das ohne Verlust getrocknet werden kann. — Gold und Platinmetalle (Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium) lassen sich, einerlei, ob sie allein oder neben anderen Metallen vorliegen, ohne

---

[1]) Dieses Verfahren von Geilmann und Wrigge dürfte auch zur Bestimmung des Selens in Schlämmen und Rückständen geeignet sein. Voraussetzung ist, daß diese Materialien Silicate, die durch Alkalihydroxydlösungen merklich angegriffen werden, nicht in erheblicher Menge enthalten; andernfalls scheidet sich mit dem Selen kolloidale Kieselsäure ab, durch welche die Filtration sehr erschwert wird; da ferner bei den Temperaturen, bei welchen Selen getrocknet werden kann, die Kieselsäure noch nicht wasserfrei wird, ist eine genaue Bestimmung des Selens aus der Differenz durch Verbrennen des Selens nicht möglich. M. F. — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **83**, 51 (1913). J. Jannek und J. Meyer trocknen das Selen bei ungefähr 170° bis zur Gewichtskonstanz (a. a. O. S. 91). Über das Trocknen schreiben sie ferner (S. 67): Pulverförmiges Selen konnte bei 170—200° unter Darüberleiten von trockner Luft stundenlang getrocknet werden, ohne daß ein Gewichtsverlust festzustellen war. — V. Lenher und C. H. Kao (s. S. 456 dieses Berichtes) trocknen das Selen bei 120 bis 130°, nachdem sie es bei 30 - 40° vorgetrocknet haben. M. F. - [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 569 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 208 (1931).

Schwierigkeiten von Selen trennen. Setzt man zu 0,1 *g* Silberselenit 50—100 γ Gold oder Platinmetall als Lösung zu und führt die alkalische Reduktion durch, so läßt sich im alkalischen Filtrat kein Edelmetall mehr nachweisen. Auch Edelmetallmengen in der Größenordnung von einigen γ werden stets vollständig mitgefällt. — Wismut und Selen sind nach der alkalischen Reduktionsmethode leicht zu trennen. Das Wismut wird aber nicht als Metall, sondern als fein krystalline, gelbliche, organische Verbindung abgeschieden, aus deren Lösung in Säuren Schwefelwasserstoff reines Sulfid (Bi_2S_3) fällt, das gewogen werden kann[1]). — Blei wird nur zum geringen Teil gefällt; die Hauptmenge bleibt, wahrscheinlich als Plumbit, in der stark alkalischen Lösung. Wenn man zum Filtrat eine genügende Menge Salzsäure gibt, fällt durch schweflige Säure reines, bleifreies Selen. Wird der Natriumhydroxydgehalt der Reduktionsflüssigkeit herabgesetzt, so wird alles Blei abgeschieden; der Niederschlag enthält aber auch einen Teil des Selens als Bleiselenit. Deshalb dürfen die Reduktionslösungen nicht zu schwach alkalisch sein. Auch bei Zusatz von Natriumcarbonat zur alkalischen Reduktionsflüssigkeit wird die Hauptmenge Blei nicht gefällt. — Selbst höhere Gehalte von Kalk, Magnesia und Eisen stören die Bestimmungen nicht.

2. Über die Abtrennung des Selens durch Destillation mit Salzsäure und die hierauf beruhende Trennung von Selen und Tellur. V. Lenher und D. P. Smith[2]) haben gezeigt, daß aus einer Lösung von Selen und Tellur in konz. Schwefelsäure beim Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure das Selen als Chlorid abdestilliert, das Tellur jedoch zurückbleibt. K. Wagenmann und H. Triebel[3]) haben das Verfahren nachgeprüft und die Apparatur verbessert. Ein großer Nachteil des Verfahrens ist die lange Destillationsdauer (5 Stunden und noch länger) bei verhältnismäßig hoher Temperatur (etwas über 300°). Geilmann und Wrigge haben nun gefunden, daß das Selen durch Destillation im wasserhaltigen Chlorwasserstoffstrom wesentlich schneller und bei niederer Temperatur verflüchtigt werden kann. Sie arbeiten in derselben Weise, wie W. Geilmann und F. Weibke[4]) bei der Destillation des Rheniums verfuhren. Zur Selenbestimmung in natürlich vorkommenden Seleniten wird das Selenit in wenig Salpetersäure gelöst und die überschüssige Säure auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand wird mit etwa 40 *ccm* Schwefelsäure (1 + 1) aufgenommen und das Ganze in den Destillationskolben A der Apparatur gebracht (Abb. 35, S. 451). Die Vorlage C enthält 50—100 *ccm* Wasser und wird durch Einstellen in Wasser, dem man einige Eisstückchen zugesetzt hat, gekühlt. Man leitet einen mäßig starken Chlorwasserstoffstrom (3 bis

[1]) Siehe hierzu L. Moser und E. Neusser, Chem. Ztg. **47**, 541 und 581 (1923); vergl. diese Ztschrft. **63**, 309 (1923). — [2]) Ind. Eng. Chem. **16**, 837 (1924); vergl. auch diese Ztschrft. **67**, 116 (1925/26). — [3]) Metall u. Erz **27**, 231 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 146 (1931). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 120 (1931).

5 Blasen in der Sekunde) in den Destillationskolben und erhitzt gleichzeitig auf die Destillationstemperatur (150—200°). Um ein Zurücksteigen der Lösung zu verhindern, leitet man einen schwachen CO_2-Strom mit durch. Sobald die Destillationstemperatur erreicht ist, erhitzt man den 300 *ccm* konz. Salzsäure enthaltenden 500 *ccm*-Kolben B und destilliert Salzsäure über. Am Ende des Versuchs leitet man nach Entfernung der Vorlage einen erheblich stärkeren CO_2-Strom durch, um ein Zurücksteigen der heißen Schwefelsäure in den Kolben B zu verhindern. Im Destillat erfolgt die Fällung des Selens durch Zusatz von schwefliger Säure. — Bei einer Destillationstemperatur von 180° steigt die in der gleichen Zeit übergehende Selenmenge schnell mit der destillierenden Wassermenge. Von erheblich geringerem Einfluß ist die

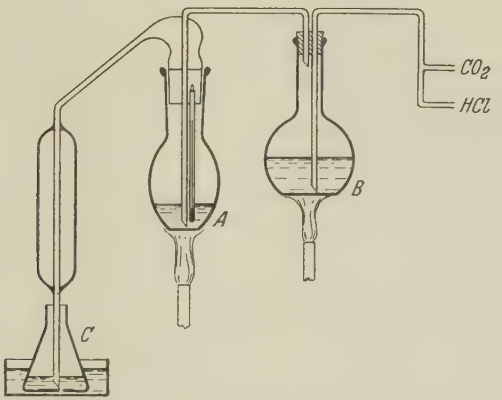


Abb. 35.

Höhe der Destillationstemperatur. Durch Verstärkung des Chlorwasserstoffstromes und der Destillationsgeschwindigkeit der Salzsäure läßt sich die Destillation des Selens erheblich beschleunigen, so daß schon in 15—20 Minuten 0,2 *g* Selen übergetrieben werden können. Auch wenn das Selen von ziemlich großen Mengen Fremdstoffen (je 1—2 *g* Kieselsäure, Bariumsulfat, Silbernitrat, Bleinitrat, Wismutnitrat, Kupfernitrat, Kupfersulfat) abdestilliert wurde, waren die Ergebnisse sehr gut. Der Hauptwert des Verfahrens liegt nach der Ansicht von Geilmann und Wrigge in der Möglichkeit einer Abtrennung und Bestimmung kleiner Selenmengen in Erzen und Hüttenprodukten, wo nur die Selenbestimmung verlangt wird. Um die Brauchbarkeit für diesen Zweck zu erweisen, wurden Selenbestimmungen an reinem Pyrit durchgeführt, dem bekannte Mengen Cu_2Se zugesetzt waren. 0,5—1 *g* wurde mit Soda und Natriumsuperoxyd aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser aufgeweicht und quantitativ in den Destillationskolben übergeführt. Nach Zusatz von hinreichend Schwefelsäure wurde mit Salzsäure destilliert und dabei erhalten: bei 0,6 *mg*

zugesetztem Selen 0,6 *mg*; anstatt 1,7 *mg* 1,5 *mg* und statt 5,6 *mg* 5,9 *mg*[1]).

[1]) Dieses dürfte nicht so aufzufassen sein, daß das Verfahren zur Feststellung des Selengehaltes von Pyriten und ähnlichen Erzen empfohlen wird. Bei den Pyriten handelt es sich um Selenbeträge der Größenordnung von Tausendstelprozenten, meistens sogar um noch geringere Gehalte. Will man das Selen auf gewichtsanalytischem Weg bestimmen, so muß man beispielsweise bei einem Pyrit mit 0,002% Selen 50 *g* Substanz verarbeiten, um zu einer Auswage von 0,001 *g* zu gelangen. Es können also nur Verfahren Anwendung finden, welche die einigermaßen bequeme Verarbeitung großer Einwagen gestatten. 50 *g* Pyrit erfordern zur Oxydation ungefähr 250 *g* Natriumsuperoxyd. Zur Zersetzung der Schmelze braucht man etwa 1—2 *l* Wasser; diese Flüssigkeitsmenge wird durch das Ansäuern noch vermehrt. Aus diesen Zahlen ist ohne weiteres ersichtlich, daß das Destillationsverfahren von Geilmann und Wrigge zur Selenbestimmung in Pyriten und ähnlichen Erzen im Laboratoriumsbetrieb fast undurchführbar ist. Ähnlich verhält es sich mit der in den „Mitteilungen des Chemikerfachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute" [2. Aufl., S. 259 (1931)] angegebenen Anweisung zur Feststellung des Selengehaltes von Pyriten. Hiernach soll soviel Pyrit eingewogen werden, daß die Auswage an Selen mindestens 10 *mg* beträgt. Je 100 *g* Pyrit werden in einem Eisentiegel mit 400 *g* Natriumsuperoxyd gemischt, die Mischung wird mit etwas Natriumsuperoxyd bedeckt. Dann wird das Schmelzen durch Entzündung eines in der oberen Schicht der Mischung steckenden kleinen Holzspanes eingeleitet; die Reaktion verläuft von selbst zu Ende. Die geschmolzene Masse wird mit 2—3 *l* Wasser zersetzt; hierauf wird filtriert und das in der Kälte schwach sauer gemachte Filtrat kalt mit Schwefelwasserstoff behandelt. Ein etwa entstandener Niederschlag wird abfiltriert; aus dem Filtrat entfernt man den Schwefelwasserstoff, zunächst durch Einleiten von Luft oder Kohlendioxyd und dann durch Kochen. Hierauf erfolgt die Reduktion von Se (6) zu Se (4) durch 3stündiges Kochen der mit 10 Vol.-% konz. Salzsäure versetzten Lösung und schließlich die Fällung des Selens mit Hydrazinsulfat.

Zu diesem Verfahren ist noch folgendes zu bemerken: 1. Die angegebene Menge Natriumsuperoxyd (etwas über 400 *g* je 100 *g* Pyrit) genügt in der Regel nicht zur vollständigen Oxydation des Pyrits. Nach dem Schema: $2\,FeS_2 + 15\,Na_2O_2 = Fe_2O_3 + 4\,Na_2SO_4 + 11\,Na_2O$ — benötigen 100 *g* FeS_2 488 *g* Na_2O_2. Da das Natriumsuperoxyd des Handels etwas weniger als 100% Na_2O_2 enthält, besonders wenn es längere Zeit der Luft ausgesetzt war, muß man eine etwas größere Menge des Präparates anwenden. Enthält die geschmolzene Masse noch Natriumsuperoxyd, so wird durch den bei der Zersetzung durch Wasser entstehenden Sauerstoff das Herauslösen der Schmelze aus dem Tiegel wesentlich beschleunigt. Auch aus diesem Grunde ist die Verwendung eines Überschusses von Natriumsuperoxyd anzuraten. Im allgemeinen wird es zweckmäßig sein, für je 100 *g* Pyrit etwa 550—580 *g* eines hochprozentigen Handelspräparates zu nehmen. Die in den „Mitteilungen" angegebene Menge Natriumsuperoxyd (etwas mehr als 400 *g* je 100 *g* Pyrit) kann nur bei Pyriten mit abnorm niedrigen Gehalten an FeS_2 (etwa 70%) ausreichen. 2. In manchen Fällen wird das Schmelzen bereits durch das Mischen des Pyrits und des Natriumsuperoxyds mit einem Glasstab im Eisentiegel eingeleitet; da die Reaktion sehr schnell verläuft, ist in jedem Fall große Vorsicht geboten.

3. Nach meinen im Laboratorium Fresenius ausgeführten Versuchen ergibt das Verfahren bei Pyriten zu niedrige Selenwerte. Vollständig Se-freie Pyritproben wurden mit bekannten Mengen von Selen versetzt und dem oben beschriebenen Analysengang unterworfen; es wurde gefunden: anstatt 3 *mg* Selen 1,9 *mg*, anstatt 1 *mg* 0,5, bezw. 0,6 *mg*. Die Ursache dieser Minderbefunde konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden; von

Das Destillationsverfahren ist zur Bestimmung des Selens in Glas brauchbar. Das Glaspulver wird mit Natriumcarbonat und etwas Natriumsuperoxyd geschmolzen und die Schmelze wie oben weiter behandelt. Durch die im Destillierkolben reichlich ausgeschiedene Kieselsäure wird ein starkes Stoßen verursacht; die erhaltenen Selenwerte sind jedoch sehr gut. — Wird tellurige Säure unter den gleichen Bedingungen destilliert, so geht sowohl beim „trocknen" Verfahren von Lenher und Smith als auch beim „feuchten" Verfahren von Geilmann und Wrigge etwas Tellur über. Destillationsversuche mit Gemischen von Selen und Tellur ergaben die aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Resultate:

Übergang von Tellur mit dem Selen bei der Destillation.

Selen			Tellur	
angewendet *mg*	gefunden *mg*	Fehler *mg*	angewendet *mg*	im Destillat *mg*
83,2	83,4	+ 0,2	50	0,5
109,1	108,8	− 0,3	125	0,4
53,3	53,3	± 0,0	125	0,4
262,4	217,1	—	125	0,9
154,3	135,2	—	125	1,2
102,9	95,3	—	125	0,7

Bei den letzten drei Versuchen wurde die Destillation vorzeitig unterbrochen, um zu zeigen, daß das Tellur von Anfang an mit übergeht und nicht erst nach der Verflüchtigung des Selens.

„Diese Ergebnisse stehen vollständig im Widerspruch zu den Angaben von V. Lenher[1]) und auch von K. Wagenmann und H. Triebel[2]), nach denen eine vollständige Trennung durch Destillation möglich sein sollte. Die von diesen Autoren angegebenen Zahlen zeigen bei den Selenwerten fast alle einen positiven Fehler, bei Lenher bis zu 0,6 *mg* und bei Wagenmann bis zu 0,8 *mg*, so daß sich der Verdacht erhebt, daß auch bei ihren Versuchen geringe Tellurmengen dem Selen beigemischt sind."[3])

Selbst bei Verwendung eines Destillieraufsatzes gelangt man nicht zu einer vollständigen Trennung des Selens vom Tellur. Das Ziel erreicht man jedoch durch eine Wiederholung der Destillation. Einfacher ist es,

weiteren Versuchen wurde bisher abgesehen, da das Verfahren ohnedies zur Feststellung der verhältnismäßig kleinen Selengehalte der Pyrite von keiner Bedeutung sein dürfte. M. F. — [1]) a. a. O. S. 837. — [2]) a. a. O. S. 236. — [3]) Meines Erachtens sind die Plusfehler nicht so erheblich, daß man darauf weitgehende Vermutungen zuungunsten der Methode stützen kann. Im übrigen geben andere Autoren für die von ihnen festgestellten Mehrbefunde ganz abweichende Erklärungen; siehe Lenher und Kao (dieses Heft S. 455), ferner E. Deiß [Metall u. Erz **27**, 236 (1930)]. Deiß ist der Ansicht, daß die zu hoch gefundenen Werte auf nicht genügendes Vertrautsein mit den günstigsten Bedingungen der Trocknung und Wägung der Metalloide zurückzuführen sind; dies dürfte hauptsächlich für das Tellur zutreffen.
M. F.

das stark salzsaure erste Destillat durch Versetzen mit konz. Salzsäure, die mit Schwefeldioxyd gesättigt ist, nach dem durch V. Lenher und C. H. Kao[1]) verbesserten Verfahren von E. Keller[2]) auszufällen. Das mitüberdestillierte Tellur scheidet man aus dem durch Verdampfen der Hauptmenge Salzsäure und Verdünnen mit Wasser schwach sauer gemachten Filtrat vom Selen nach V. Lenher und A. W. Homberger[3]) mit Hydrazinsulfat und Schwefeldioxyd ab.

3. Über die Gefahr von Selenverlusten beim Eindampfen von seleniger Säure und Seleniten mit Salpetersäure, bezw. mit Salzsäure. Die Angaben der Literatur über diese für die Bestimmung des Selens wichtige Frage widersprechen sich. Nach H. Rose[4]) können wäßrige und salpetersaure Lösungen auf dem Wasserbad ohne Selenverluste eingedampft werden. Diesen Angaben stehen die Behauptungen von B. Rathke[5]), J. Jannek und J. Meyer[6]) sowie A. Gutbier und F. Engeroff[7]) entgegen. In der letzten Zeit wollen einige Verfasser[8]) die Feststellung gemacht haben, daß bereits beim Einengen salpetersaurer Selenitlösungen erhebliche Selenverluste zu befürchten seien.

Geilmann und Wrigge haben bei der Nachprüfung dieser Angaben gefunden, daß beim Eindampfen wäßriger und salpetersaurer Lösungen von Selendioxyd auf dem Wasserbad keine Verluste eintreten[9]), längeres Erhitzen des trocknen Rückstandes jedoch zu Verlusten führt. Metallselenite sind gegen höhere Temperaturen beständiger als SeO_2. Beim Vorhandensein der zur Bildung des Selenits erforderlichen Metallmenge kann man unbedenklich die salpetersaure Lösung auf freier Flamme oder auf dem Sandbad eindampfen und auch den trocknen Rückstand auf 120–130° erhitzen. Um jedoch Stoßen und Spritzen zu vermeiden, verdampft man zweckmäßig nur die Hauptmenge der Flüssigkeit auf freier Flamme oder auf dem Sandbad und trocknet dann vollständig auf dem Wasserbad. — Beim Eindampfen salzsaurer Lösungen von SeO_2 treten erhebliche Selenverluste ein: man kann das Selen sogar vollständig mit Salzsäure verflüchtigen. Auch durch Zusatz genügender Mengen von Metallchloriden ist eine

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 769 (1925). Siehe auch weiter unten in diesem Bericht. — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **19**, 771 (1897) und **22**, 241 (1909); vergl. diese Ztschrft. **48**, 639 (1909). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 387 (1908); vergl. diese Ztschrft. **50**, 516 (1911). — [4]) Pogg. Ann. **113**, 480 (1861); vergl. diese Ztschrft. **1**, 75 (1862). — [5]) Journ. f. prakt. Chem. **108**, 249 (1869); vergl. diese Ztschrft. **9**, 484 (1870). — [6]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **83**, 74 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 145 (1914). — [7]) Diese Ztschrft. **54**, 193, 205 (1915). — [8]) H. D. Keith Drew und Ch. R. Porter, Journ. of Chem. Soc. (London) 1929, S. 2091; K. Wagenmann und H. Triebel, a. a. O. S. 233; E. Benesch und E. Erdheim, Chem. Ztg. **54**, 954 (1930); vergl. diese Ztschrft. **92**, 371 (1933). — Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorisches Arbeiten. Mitteilungen des Chemikerfachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute S. 254 (1931). — [9]) In einer erst kürzlich an dieser Stelle [diese Ztschrft. **94**, 305 (1933)] erschienenen Arbeit teilt K. Brückner mit, daß er beim Eindampfen salpetersaurer Lösungen von seleniger Säure auf dem Wasserbad bis zur Trockne recht erhebliche Selenverluste festgestellt hat.

Verflüchtigung des Selens nicht zu verhindern. Salzsaure Selenlösungen können jedoch ohne merkliche Selenverluste kurze Zeit gelinde erhitzt, schwach salzsaure Lösungen sogar kurze Zeit gekocht werden.

Die Trennung des Selens und Tellurs mit Schwefeldioxyd in salzsaurer Lösung wurde von V. Lenher und C. H. Kao[1]) sorgfältig studiert. E. Divers und M. Shimosé[2]) haben zuerst auf die Verwendbarkeit von Schwefeldioxyd zur Trennung von Selen und Tellur hingewiesen. Das Verfahren ist von E. Keller[3]) wesentlich abgeändert worden. V. Lenher hat darauf hingewiesen, daß bei Gegenwart großer Mengen Tellur mit dem Selen etwas Tellur ausfällt. Diese Beobachtung wurde von Keller bestätigt, welcher zugleich empfahl, das Hundertfache des vorhandenen Tellurs an Salzsäure zu verwenden. Da diese Methode recht schwankende Resultate ergab, haben Lenher und Kao dieselbe einer eingehenden Nachprüfung unterworfen. Die Konzentration der Salzsäure ist ein sehr wichtiger Faktor. Durch die Versuche von Lenher und Kao ergab sich, daß außer der Konzentration auch die Menge der Salzsäure von großer Wichtigkeit ist. Keller benutzte Salzsäure D 1,175. Mit Salzsäure von niedrigerer Konzentration als 28% (D 1,14) scheidet sich allmählich Tellur ab. In 150 *ccm* Lösung sollen nicht mehr als je 0,25 *g* Selen und Tellur vorhanden sein. Wird etwas konzentrierte Salzsäure (36 bis 37%ige) zu einer hochkonzentrierten Lösung von Selendioxyd gegeben und Schwefeldioxyd in die Lösung geleitet, so scheidet sich zunächst kein Selen ab, sondern die Lösung färbt sich rot infolge der Bildung von Selenmonochlorid. Beim Erwärmen einer solchen Lösung kann sich alles Selen als Selenmonochlorid verflüchtigen. Zur vollständigen Ausfällung des Selens aus konzentriert salzsauren Lösungen darf die Selenkonzentration nicht zu hoch sein, und es muß ein sehr großer Überschuß von Schwefeldioxyd zugesetzt werden. — Die Temperatur während der Fällung ist ein anderer Punkt von besonderer Wichtigkeit. Beim Übergang des zunächst ausfallenden roten Selens in die grauschwarze krystalline Modifikation durch Erwärmen wird etwas von den in Lösung befindlichen Substanzen vom Selen eingeschlossen. Diese Stoffe können durch Auswaschen nicht mehr vollständig entfernt werden. Bei der Umwandlung wird auch Wasser eingeschlossen, welches unterhalb der Temperatur, bei der sich auch Selen verflüchtigt, nicht mehr ausgetrieben werden kann. Frisch gefälltes rotes Selen kann demnach in der Lösung, in welcher es gefällt wurde, nicht in die schwarze Modifikation verwandelt werden, ohne zu hohe Resultate zu geben. So fanden Lenher und Kao z. B. anstatt 0,251 *g* Selen die folgenden Zahlen: 0,2532; 0,2519; 0,2502; 0,2527. Die Verfasser empfehlen folgende Arbeitsweise: Die Oxyde der zwei Elemente, nicht mehr als je 0,25 *g* Selen und Tellur entsprechend, werden in 100 *ccm* kalter konz. Salzsäure gelöst. Hierauf versetzt man unter ständigem Umrühren mit 50 *ccm* konz.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 769 (1925). — [2]) Chem. News **49**, 26 (1884) und **51**, 199 (1885); vergl. diese Ztschrft. **26**, 243 (1887). [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **19**, 771 (1897) und **22**, 241 (1900); vergl. diese Ztschrft. **48**, 639 (1909).

Salzsäure, die mit Schwefeldioxyd bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt worden ist. Man läßt die Lösung stehen, bis das rote Selen sich abgesetzt hat, filtriert, wäscht vollständig mit kalter konz. Salzsäure, dann mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther aus, trocknet 3—4 Stunden bei 30—40° und hierauf bei 120—130°. Würde das rote Selen bei seiner Umwandlung in die schwarze Modifikation durch Erhitzen noch Feuchtigkeit enthalten, so erhielte man infolge Oxydation einen zu hohen Selenwert. — Das Filtrat vom Selen wird zur Entfernung eines Teils der Salzsäure auf dem Dampfbad auf etwa 50 *ccm* eingeengt. (Beim Erhitzen der stark salzsauren Tellurlösung über 100° kann sich Tellur als Chlorid verflüchtigen.) Das Tellur wird dann nach V. Lenher und A. W. Homberger[1]) gefällt.

In einer weiteren Arbeit besprechen V. Lenher und C. H. Kao[2]) die Trennung des Selens und Tellurs mit Hydroxylamin.

P. Jannasch und M. Müller[3]) haben behauptet, daß Selen und Tellur in Gegenwart konz. Salzsäure durch Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid vollständig getrennt werden können. Das Verfahren besteht darin, die Oxyde in konz. Salzsäure zu lösen, die Lösung mit 8—10 *g* Hydroxylaminhydrochlorid zu versetzen und längere Zeit (1 Stunde) am Rückflußkühler zu kochen. Die Methode hat keine allgemeine Anwendung gefunden, obschon L. Moser und R. Miksch[4]) dieselbe als genau bezeichnet und nur die lange Dauer der Fällung und den ziemlich großen Verbrauch an teurem Hydroxylamin bemängelt haben. — Die Reduktion von SeO_2 in stark salzsaurer Lösung kann in zwei Stufen verlaufen. Wird ein Reduktionsmittel zu überschüssigem Selendioxyd in stark salzsaurer Lösung gegeben, so erfolgt Reduktion zu flüchtigem Selenmonochlorid. Ist ein großer Überschuß eines schnell wirkenden Reduktionsmittels z. B. Schwefeldioxyd vorhanden, so kann die Reduktion zu Selen so rasch verlaufen, daß zunächst gebildetes Selenmonochlorid keine Gelegenheit hat, zu entweichen, wenn das System erwärmt wird. Mit langsam wirkenden Reduktionsmitteln, z. B. Hydroxylamin, kann Selenmonochlorid in erheblichem Maß entstehen und sich beim Erwärmen verflüchtigen, selbst wenn ein großer Überschuß des Reduktionsmittels zugegen ist. Lenher und Kao haben die Versuche von Jannasch und Müller wiederholt unter genauer Befolgung aller Einzelheiten, die in der Beschreibung angegeben sind. Dabei verflüchtigten sich in kurzer Zeit 9—18% des Selens. Beträgt jedoch die Salzsäurekonzentration bloß 17% (D 1,085), so können Selen und Tellur mit Hydroxylaminhydrochlorid quantitativ getrennt und bestimmt werden. Aus ganz verdünnt salzsauren Lösungen scheidet sich allmählich Tellurdioxyd aus infolge Hydrolyse des Chlorids. — Man kann Selen und Tellur auch aus weinsaurer oder citronensaurer Lösung mit Hydroxylaminhydrochlorid trennen. (Das Sulfat des Hydroxylamins erwies sich als weniger geeignet.) — Man löst die Mischung der zwei Oxyde in möglichst wenig Natronlauge und versetzt mit einer 25%igen Wein-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 387 (1908); vergl. diese Ztschrft. **50**, 516 (1911). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 2454 (1925). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31**, 2389 (1898); vergl. diese Ztschrft. **54**, 194 (1915). — [4]) Monatsh. f. Chem. **44**, 349 (1923); vergl. diese Ztschrft. **66**, 246 (1925).

säurelösung, bis das zuerst ausgeschiedene Tellurdioxyd eben wieder in Lösung gegangen ist. Hierauf gibt man noch 25 *ccm* Weinsäurelösung zu, verdünnt zu 100 *ccm*, erhitzt auf 90°, versetzt mit 10 *ccm* einer 25%igen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und hält die Mischung 4 Stunden auf 90°. Das Selen ist jetzt vollständig gefällt; es wird mit heißem Wasser und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat dampft man zur Tellurbestimmung auf ungefähr 50 *ccm* ein, kocht und versetzt mit 25 *ccm* schwefliger Säure, 10 *ccm* konz. Salzsäure und 15 *ccm* einer 15%igen Lösung von Hydrazinhydrochlorid [Methode Lenher und Homberger[1])]. In ähnlicher Weise verfährt man bei Anwendung von Citronensäure anstatt Weinsäure; Oxalsäure ist im allgemeinen weniger geeignet.

M. Frommes.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

H. Stettiner.

Halogen- und Schwefelverbindungen. Eine qualitative Reaktion auf Chlorpikrin[2]) gibt E. W. Alexejewski[3]) an. Alkoholische Chlorpikrinlösung bildet bei der Reduktion mit Metallen salpetrige Säure, die mit β-Naphthylamin und Sulfaminsäure nachgewiesen werden kann. Als Reduktionsmittel werden benutzt (nach abnehmender Empfindlichkeit geordnet): Calcium, Natriumamalgam, Calciumhydrid, Magnesium, Zink, Aluminium. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 2,06 *mg* Chlorpikrin bei Anwendung von 1 *ccm* Lösung.

Eine neue Farbenreaktion löslicher organischer Schwefelverbindungen führt I. W. Grote[4]) mit verschiedenen, aus Nitroprussidnatrium gewonnenen Komplexverbindungen aus. Eine wäßrige Lösung von Nitroprussidnatrium wird von dem im direkten Sonnenlicht ausgeschiedenen Berliner Blau abfiltriert; das Filtrat gibt mit Thioharnstoffen in Gegenwart von Natriumbicarbonat eine blaue, mit Mercaptanen eine purpurrote Färbung. Die gleiche Reaktion gibt Natrium-aquo-ferricyanid $Na_2Fe(CN)_5 . H_2O$. Das Reagens wird folgendermaßen hergestellt: 0,5 *g* Nitroprussidnatrium werden in 10 *ccm* Wasser gelöst und mit 0,5 *g* Hydroxylamin-chlorhydrat und 1 *g* Natriumbicarbonat in Natrium-aquo-ferrocyanid übergeführt. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung oxydiert man dieses durch Zugeben von 2 Tropfen Brom. Das überschüssige Brom wird durch Erwärmen verjagt; die Lösung wird auf 25 *ccm* aufgefüllt. Man gibt 0,5 *ccm* davon zu einer Lösung von 5—20 *mg* Substanz in 2—3 *ccm* Wasser nach Zusatz eines Überschusses

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 387 (1908); vergl. diese Ztschrft. **50**, 516 (1911). — [2]) Nitrochloroform, $CCl_3(NO_2)$, wurde unter dem Decknamen „Klop" als Gaskampfstoff im Weltkrieg verwendet. — [3]) Journ. Chem. Ind. [russ.] 8, 50 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1208 (1932). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **93**, 25 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 846 (1932).

an festem Natriumbicarbonat. Mercaptan zeigt dann eine purpurrote Färbung, Thioharnstoff eine grüne oder blaue Färbung. Disulfide geben erst nach Zusatz von Kaliumcyanid eine Färbung. Thiophenole und Thioessigsäure geben eine schnell verblassende Rot-, bezw. Blaufärbung. Aromatische Disulfide reagieren nicht; Phenylisocyanat und Natriumdiäthyl-dithiocarbamat zerstören das Reagens (ersteres unter vorübergehender Blaufärbung). Schwefelkohlenstoff gibt eine schwache Grünfärbung.

Eine andere Prussoverbindung, das Prusso-ammoniak-natrium gibt nach H. W. Schwechten[1]) charakteristische Färbungen mit Thiocarbonylverbindungen, die dabei wahrscheinlich als Neutralteil in den Prussorest eintreten. Vorbedingung für einen positiven Ausfall der Reaktion ist Wasser-, bezw. Methanollöslichkeit und eine gewisse, wenn auch geringe Eigenfarbe der nachzuweisenden Verbindung. Daher geben Thioharnstoff und seine Derivate und die Thioamide der gesättigten Fettsäuren keine Reaktion, wohl aber Thiobenzamid oder N,N'-Diacetyl-thioharnstoff eine orange, bezw. braunrote Färbung. Schwefelkohlenstoff und die Salze und Ester der Xanthogensäure sowie verschiedene unlösliche höhere Thioketone geben keine Reaktion. Die Färbungen sind in methylalkoholischer Lösung viel tiefer als in wäßriger und zeigen außerdem charakteristische Verfärbungen durch Autoxydation. Thioaldehyde geben die Reaktion nicht, da sie in der Lösung nicht genügend depolymerisiert werden. Dagegen geben Lösungen gewisser Aldehyde wie Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Furfurol u. a. m. eine intensive blaue Färbung, wenn man in eine Lösung derselben in Gegenwart von Prusso-ammoniak-natrium Schwefelwasserstoff einleitet. Dabei wird vermutlich der monomere Thioaldehyd in statu nascendi von der Prussoverbindung abgefangen. Der positive Ausfall der Reaktion ist daran gebunden, daß der Carbonylgruppe eine Äthylendoppelbindung oder ein aromatisches System benachbart ist: die Reaktion verläuft z. B. mit Citral positiv, mit Citronellal nicht. Eine Isolierung der Farbstoffe ist noch nicht restlos möglich gewesen.

Dichloräthylsulfid[2]) wird nach Maria Maxim[3]) nachgewiesen und bestimmt, indem man die Substanz im offenen Rohr verbrennt, das Schwefeldioxyd in einer Waschflasche mit Wasserstoffperoxyd in Schwefelsäure überführt und gleichzeitig mit Bariumchloridlösung fällt. Das Dichloräthylsulfid wird durch Hindurchsaugen eines Luftstromes durch eine Lösung in thiophenfreiem Benzol durch das mit Bimsstein und platiniertem Asbest gefüllte Verbrennungsrohr geführt und passiert anschließend eine Waschflasche mit 20%iger Bariumchloridlösung und 10—20 *ccm* Perhydrol, in der die Umsetzung zu Bariumsulfat vor sich geht.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1734 (1932). — [2]) Eine Formel wird nicht angegeben. Gemeint ist aber doch wohl das Dichlordiäthylsulfid $[S(CH_2.CH_2.Cl)_2]$, das als Gaskampfstoff unter den Namen „Gelbkreuz", „Lost", „Yperite", „Senfgas" im Weltkrieg verwendet worden ist. Die Schriftleitung. — [3]) Chem. Ztg. **56**, 503 (1932).

Zur Identifizierung von Mercaptanen schlagen R. W. Bost, J. O. Turner und R. D. Norton[1]) die Verwendung von 2,4-Dinitrochlorbenzol vor. Das Reagens gibt beim Erwärmen nach höchstens 10 Minuten mit allen bekannten Mercaptanen feste Verbindungen, welche leicht zu reinigen sind, scharfen Schmelzpunkt und charakteristische Krystallform besitzen. Durch Oxydation zu den entsprechenden Sulfonen sind sie in kurzer Zeit eindeutig zu erkennen.

Zur Bestimmung der Alkylsulfide in Benzol und gereinigten Petroleumdestillaten haben J. R. Sampey und E. E. Reid[2]) das jodometrische Verfahren nach J. W. Kimball, R. L. Kramer und E. E. Reid[3]) sowie zwei acidimetrische (Titration der entstehenden Jodwasserstoffsäure, bezw. der mit Mercurichlorid in Freiheit gesetzten Salzsäure) benutzt. Bei dem zuerst genannten Verfahren ist die Einhaltung von bestimmten Mindestzeiten für die Einwirkung des Jods von Einfluß auf das Analysenresultat. Bei normalen Mercaptanen (Äthyl- bis Nonylmercaptan) war die Reaktion nach 3 Stunden stets beendet; bei Gegenwart von sekundären Mercaptanen empfiehlt es sich jedoch, das Jod 24 Stunden einwirken zu lassen. Das auf der acidimetrischen Titration der Jodwasserstoffsäure beruhende Verfahren wird folgendermaßen durchgeführt: 50 *ccm* des mercaptanhaltigen Benzols bleiben mit überschüssiger Jodlösung im mit Schliffstopfen verschlossenen Kolben bis zum Ende der Oxydation stehen. Man entfernt das überschüssige Jod mit Thiosulfatlösung, trennt die wäßrige Schicht von der benzolischen und wäscht diese mit zusammen 60 *ccm* Wasser in drei Malen jodwasserstofffrei. Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden mit 0,025 n-Lauge gegen Kresolpurpur oder gereinigtes Lackmus titriert.

Das dritte Verfahren beruht auf der Reaktion

$$RSH + HgCl_2 = RSHgCl + HCl.$$

50 *ccm* der benzolischen Mercaptanlösung werden 3 Minuten heftig mit 25 *ccm* einer 1%igen wäßrigen Mercurichloridlösung geschüttelt. Die Schichten werden getrennt; die Benzolschicht wird dreimal mit je 25 *ccm* Wasser salzsäurefrei gewaschen. Die Säure wird in den wäßrigen Lösungen mit 0,025 n-Lauge gegen Methylorange oder Methylrot titriert. Tritt bei der Reaktion mit dem Mercurichlorid ein starker Niederschlag auf, so trennt man nicht, sondern titriert direkt unter Umschütteln gegen Methylorange. (In diesem Fall ist Methylrot wegen seiner ungünstigen Verteilung auf beide Schichten nicht zu benutzen). Dieses Verfahren ist, wie die beiden auf der Reduktion des Jods beruhenden, nur in Abwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe anwendbar, da Mercurichlorid mit diesen Salzsäure abspaltet.

Kleine Mengen Schwefelkohlenstoff bestimmt M. P. Matuszak[4]) schnell und genau durch Überführung in Xanthogenat, das jodometrisch titriert wird. Man läßt den Schwefelkohlenstoff mit alko-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 1985 (1932). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 3404 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 1199 (1921). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 98 (1932).

holischer Kalilauge (2 *ccm* auf 0,1 *g* CS_2) reagieren, die aus höchstens 95%igem Alkohol frisch bereitet ist, säuert mit n-Essigsäure an, bis die Lösung gegen Phenolphthalein sauer, gegen Lackmus noch alkalisch reagiert, gibt Stärkelösung zu und titriert mit 0,006862 n-Jodlösung. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $2\,KX + J_2 = 2\,KJ + X_2$, worin X den Xanthogensäurerest bedeutet. Man kann auch das Xanthogenat langsam unter Umrühren zu einer bestimmten Menge Kaliumjodidlösung geben und deren Überschuß zurücktitrieren. Das Verfahren wurde auf Gase, Benzol, Motortreibstoffe usw. angewendet, wobei Substanzen, die gleichfalls mit Jod reagieren, entfernt werden mußten.

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Glutathions z. B. in Bierhefe gründet R. Fleming[1]) darauf, daß die Färbungen, die dieses wie übrigens auch andere SH-Verbindungen mit Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung geben, mit derjenigen schwachsauren Neutralrots vergleichbar sind. Es wird die Einhaltung einer konstanten Temperatur von 22° empfohlen. Das Verfahren liefert höhere Werte als die jodometrische Titration.

Sulfosalicylsäure wird nach E. Prshewalski und W. Peschkowa[2]) untersucht, indem man die freie Schwefelsäure mit Bariumchlorid in saurer Lösung fällt, ferner die Gesamtschwefelsäure durch Oxydation von 0,5 *g* Substanz in 50 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Salzsäure (D 1,12) mit 100 *ccm* n-Kaliumpermanganatlösung in der Wärme und Fällung mit Bariumchlorid bestimmt. Aus der Differenz beider Bestimmungen berechnet man den Gehalt an Sulfosalicylsäure.

H. Stettiner.

Verschiedene organische Verbindungen. Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen bringt L. Rosenthaler[3]). Die Reaktion von Reich-Papasogli[4]) (Färbung mit Kobaltsalzen in Gegenwart von Natronlauge) ergibt mit Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, Mandelsäure lange anhaltende Lilafärbung, die vermutlich auf der Entstehung einer komplexen Kobaltoverbindung beruht. Chinasäure und Amygdalin färben sich nachträglich grün; da die Grünfärbung bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd sofort auftritt, wird sie auf die Bildung eines Kobaltikomplexes zurückgeführt. Ferner stellt der Verfasser fest, daß die Reaktion von Ch. S. Taylor[5]) auf Citronensäure (Rotfärbung mit Essigsäureanhydrid) bei Salzen leichter eintritt als bei der freien Säure. Im Original finden sich anschließend Angaben über das Verhalten von Phenolen gegen Quecksilberacetat in Chlorverbindungen.

In einer weiteren Arbeit hat der gleiche Verfasser[6]) das Verhalten von Alkoholen, Oxysäuren, Aldehyden und Kohlenhydraten

[1]) Compt. rend. soc. de biologie **106**, 259 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3445 (1932). — [2]) U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 406 Transact. Inst. Pure Chem. Reagents Nr. 10, 3 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1723 (1931). — [3]) Pharm. Ztg. **76**, 888 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1273 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **36**, 715 (1897). — [5]) Journ. of Chem. Soc. (London) **115**, 886 (1919). — [6]) Pharm. Ztg. **76**, 1301 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1273 (1932).

gegen Mercuriacetat geprüft. Sämtliche Alkohole sowie Kohlenhydrate und Formaldehyd fällen Mercuroacetat, Acetaldehyd, fällt Quecksilber. Milchsäure gibt keine Abscheidung, Weinsäure einen in Essigsäure unlöslichen, Citronensäure einen löslichen Niederschlag. Einen einfachen Nachweis der Oxydationswirkung des Mercuriacetats auf organische Substanzen liefert die Bildung von Guajakblau mit Guajaktinktur. Es folgen Angaben über Reaktionen von Phenolen mit Cupricyanid, Cuprirhodanid und Kupfersulfat, sowie Reaktionen auf Vanillin, Alkaloide (Schiffsches Reagens) und Ammoniumformiat.

Zur Farbreaktion des Ephedrins teilt J. Sivadjian[1]) mit, daß nach seinen Versuchen das früher[2]) vorgeschlagene Verfahren mit Wasserstoffperoxyd stets eine positive Reaktion gibt, die die Unterscheidung vom Pseudoephedrin gestattet, jedoch für Ephedrin nicht spezifisch ist.

Eine quantitative Bestimmung der α-Monoglycerinphosphorsäure neben den β-Isomeren gründet G. Carrara[3]) darauf, daß Glykole mit benachbarten Hydroxylgruppen mit Bleitetraacetat leicht oxydierbar sind, während solche mit nicht benachbarten Hydroxylen nicht reagieren. Das eingewogene Gemisch der Säuren oder ihrer Salze läßt man 24 Stunden mit einer etwa 0,1 n-Lösung des Tetraacetats in Eisessig stehen, versetzt mit Kaliumjodidlösung und titriert das freigemachte Jod mit Thiosulfatlösung zurück.

Zur Bestimmung des Äthylenoxyds in Lufträumen oder in Nahrungsmitteln nach der Vergasung hat O. F. Lubatti[4]) das Verfahren von W. Deckert[5]) nachgeprüft und verbessert. Zunächst beschreibt der Verfasser die Reinigung des zu den Untersuchungen benutzten Äthylenoxyds, die durch Destillieren unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und Behandeln mit gebranntem Kalk erfolgte. Das Verfahren von Deckert beruht auf der titrimetrischen Bestimmung der vom Äthylenoxyd aus einer Kochsalz-Salzsäurelösung nach der (vom Verfasser etwas vereinfachten) Gleichung

$$C_2H_4O + HCl = CH_2Cl.CH_2OH$$

angelagerten Salzsäure. Die Arbeitsweise wurde gegenüber der von Deckert angegebenen insofern etwas geändert, als das Röhrchen mit dem zu untersuchenden Äthylenoxyd bei Zimmertemperatur unter der Reaktionsflüssigkeit zerbrochen und diese erst nachträglich auf 70° erwärmt wurde. Aus einer Reihe von Versuchen folgert der Verfasser, daß die Säurekonzentration keinen Einfluß auf das Resultat hat; die Salzsäure kann auch durch Schwefelsäure ersetzt werden, nicht aber durch Essigsäure. Dagegen steigt das Analysenergebnis mit dem Kochsalzgehalt auch oberhalb des von Deckert angegebenen Zusatzes von 22% an, wie auch mit steigendem Überschuß des gesamten Reagenses. Die ganze vorhandene Menge Äthylenoxyd konnte in keinem Fall nach-

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **14**, 61 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II. 1208 (1932). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **12**, 266 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 239 (1932). — [3]) Giorn. di Chim. ind. ed appl. **14**, 236 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2084 (1932). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 361 T (1932). — [5]) Diese Ztschrft. **82**, 297 (1930).

gewiesen werden; das günstigste Resultat (94%) wurde mit fast gesättigter Kochsalzlösung erzielt. Die Erwärmung auf 70° soll überflüssig sein.

Andere Halogensalze als Kochsalz, besonders Magnesium- und Calciumsalze, ergaben höhere Ausbeuten an Äthylenoxyd. Die besten Resultate wurden, abgesehen von Kaliumjodid, mit Magnesium-, bezw. Calciumchlorid und mit Magnesiumbromid erzielt. Im Gegensatz zu den beim Natriumchlorid ermittelten Verhältnissen erreichte die gefundene Menge Äthylenoxyd hier mit steigender Salzkonzentration einen Maximalwert, der als wirklicher Äthylenoxydgehalt angenommen wurde, da die Chromsäuremethode von B. Müller[1]) den gleichen Wert ergab. Aus der Tatsache, daß Salze von Metallen niedrigeren Atomgewichts die maximalen Resultate schon in niedrigerer Konzentration ergeben, wird geschlossen, daß der Gehalt des Reagenses an Chlor, das als Chlorid in der Lösung vorhanden ist, die Höhe der gefundenen Äthylenoxydmenge bestimmt. Das Maximum wird erreicht, wenn in 100 *ccm* Lösung 30 *g* Chlor als Chlorid vorhanden sind. Ein Überschuß an Reagens hat bei Verwendung von Magnesiumchlorid geringeren Einfluß auf das Ergebnis.

Für die Praxis empfiehlt Lubatti folgende Arbeitsweise: 10 *g* festes Magnesiumchlorid und 50 *ccm* gesättigte Lösung dieses Salzes werden im Kolben eines von Stock und Monnier-Williams[2]) angegebenen Apparates mit 5 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure versetzt. Mittels Vakuums wird unter Benutzung eines am Apparat vorgesehenen besonderen Behälters das Gas zugegeben; dann wird der Kolben ½ Minute geschüttelt. Die Verschlüsse und sonstigen Teile des Apparates werden sorgfältig in den Kolben abgespült und dessen Inhalt mit 0,5 n-Natronlauge gegen Methylorange titriert. Ein Blindversuch wird in gleicher Weise ohne Äthylenoxydzusatz durchgeführt. Aus der Differenz beider Bestimmungen berechnet man die vorhandene Gasmenge, wobei 1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge 2,202 *mg* Äthylenoxyd entspricht.

Zur qualitativen Analyse aromatischer Verbindungen (Bestimmung der Benzolsubstituenten) versucht R. P. Pr. Colmant[3]) die Bildung von Chloranil mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu benutzen. Die Ausbeuten an Choranil stehen mit der Stellung der Substituenten in gewissem Zusammenhang.

Über Farbenreaktionen des Phenacetins berichtet L. Ekkert[4]). Der Verfasser verwendet 0,01 *g* Phenacetin, 0,01 *g* Resorcin und 2 *ccm* konz. Schwefelsäure. Ferner beschreibt der Verfasser Änderungen in den Versuchsbedingungen und ihren Einfluß auf die Färbung.

Zur Fichtenspanreaktion der Pyrrole und Furane[5]) bemerkt T. Reichstein[6]), daß höher methylierte Furane eine Rotfärbung zeigen,

---

[1]) Chem. Ztg. **44**, 513 (1920). — [2]) Ministry of Health, Reports on public Health and medical Subjects Nr. 19. — [3]) Ann. Soc. scient. Bruxelles Ser. B **51**, 27 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 3705 (1931). — [4]) Ber. Ungar. Pharm. Ges. **4**, 63 (1928); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 1558 (1928). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 134 (1905). — [6]) Helv. Chimica Acta **15**, 1110 (1932).

die von der der Pyrrole nicht zu unterscheiden ist. Ähnliches gilt für die Ehrlichsche[1]) Probe mit p-Dimethylamidobenzaldehyd. Eine grüne Fichtenspanreaktion geben nur monosubstituierte Furane.

H. Stettiner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Fresenius.

Über die Unterscheidung von Lecithinpräparaten tierischer und pflanzlicher Herkunft haben F. E. Nottbohm und F. Mayer[2]) Mitteilungen gemacht.

Nach ihren bei Kakaobohnen gemachten Erfahrungen[3]) gilt die wohl bei tierischen Erzeugnissen (insbesondere Eiern) gültige Annahme, daß die alkohollösliche Phosphorsäure nur aus Lecithin stammt [worauf das Juckenacksche Verfahren der Bestimmung des Eigehaltes[4]) in Teigwaren beruht] bei pflanzlichen Präparaten nicht uneingeschränkt. Die Verfasser haben außer der alkohollöslichen Phosphorsäure auch das Cholin bestimmt und konnten daraus in dem alkoholischen Auszug bei Kakao nur halbsoviel Lecithin berechnen wie aus der Phosphorsäure.

Zur Cholinbestimmung in tierischen und pflanzlichen Lecithinen geben sie folgende Vorschrift:

Etwa 1 *g* Substanz wird mit 10 *ccm* Salzsäure (D 1,124) und 50 *ccm* Wasser bei 4,5 Atmosphären aufgeschlossen. Man trennt von dem ausgeschiedenen Fett, wäscht es gut aus, kocht die saure Lösung mit Tierkohle auf und bringt auf 100 *ccm*. Aus einem aliquoten Teil fällt man aus der eisgekühlten Lösung das Cholin nach W. Roman[5]) (auf 20 *ccm* Lösung verwendet man 6 *ccm* starke Jodlösung). Die Verfasser geben in einer Tabelle (s. S. 464) die Untersuchungsresultate von 6 Lecithinpräparaten an.

Aus den Ergebnissen ihrer Untersuchung schließen Nottbohm und Mayer, daß, wenn man den Cholingehalt zugrunde legt, die Eierpräparate 60—70%, die Sojapräparate nur 13—21% wirkliches Lecithin enthielten. Das Eilecithin von Merck enthielt noch fremde Stickstoffsubstanz. Die Reststickstoff-, bezw. Phosphorwerte der Tabelle geben die Mengen an, die nach Abzug des im gefundenen Cholin enthaltenen Stickstoffs, bezw. Phosphors von den Gesamtbeträgen bleiben. Die Werte der Tabelle lassen die Unterschiede der tierischen und pflanzlichen Lecithine deutlich erkennen.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **45**, 403 (1906); **49**, 318 (1910). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 881 (1932). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 55 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **40**, 500 (1901). — [5]) Biochem. Ztschrft. **219**, 218 (1930); vergl. diese Ztschrft. **92**, 57 (1933).

Tabelle.

Bezeichnung	Herkunft	Phosphor %	Stickstoff %	% Lecithin, berechnet aus Cholin	Phosphor	Stickstoff	N:P=1	Rest-N	Rest-P	RN:RP=1
„K“	Lecithin Kahlbaum ex ovo	2,950	1,695	60,02	76,60	97,41	0,79	0,651	0,639	0,44
„M“	Lecithin Merck ex ovo puriss.	3,773	2,028	70,41	98,00	116,58	0,84	0,803	1,063	0,60
1	Lecithin aus Sojabohnen	1,965	0,741	13,20	51,04	42,55	1,20	0,511	1,457	1,29
2		2,287	0.825	16,28	59,40	47,43	1,25	0,541	1,660	1,39
3		2,765	0,997	21,08	72,20	57,35	1,25	0,630	1,953	1,40
4	Lecisan	2,787	1,013	15,82	72,40	58,22	1,24	0,738	2,178	1,33

W. Fresenius.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Forst.

Über Korrosionserscheinungen im Innern von Warmwasserboilern und Rohrleitungen berichtet P. Schläpfer[1]). Bei der Warmwasserbereitung in sogenannten Boilern sind folgende, die Rostbildung begünstigende Bedingungen meistens erfüllt: Geringe oder zeitweise garkeine Zirkulationsgeschwindigkeit des erwärmten Wassers, Speisung mit luft- oder kohlensäurehaltigem Wasser, Verwendung von korrosionsempfindlichem Flußeisen für die Herstellung.

Die sich im Boiler ausscheidenden Gasblasen bleiben infolge der geringen Zirkulationsgeschwindigkeit am Metall haften und bilden den Herd der Rostbildungen. Außer Sauerstoff wirkt Kohlensäure in diesem Sinn. Je weicher das Wasser ist, um so größere Korrosionsgefahr besteht, weil im weichen Wasser viel freie Kohlensäure vorliegt, die im harten z. T. blockiert ist, indem sie Carbonate in Lösung hält. Chlorid ist ebenfalls von Nachteil. Kesselstein ist kein ausreichender Schutz. Künstliche Schutzschichten aus Kalk oder Zement werden leicht von aggressiver Kohlensäure aufgelöst. Metallüberzüge taugen nur von bestimmter Stärke ab, sind aber bei Verletzungen von großem Nachteil. Das sicherste Material ist Kupfer. W. Forst.

[1]) Sonderdruck a. d. Sonderheft 4/5 der Internat. Ztschrft. f. Elektrizitäts-Verwertung.

Namen- und Sachverzeichnis

zum 96. Band.

Namenverzeichnis.

Abderhalden, E. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lfg. 420. 115; Lfg. 412, 414, 415. 224. — Methodik des Nachweises von Abwehrfermentwirkungen 224.

Abel, E. Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat bei Gegenwart von Molybdatspuren 346.

Ackermann, W. Nachweis kleinster Mengen von Kohlenoxyd in Luft 339.

Acree, S. F. siehe Kline, G. M.

Alber, C. M. siehe Calhane, D. F.

Alber, H. Mikrokemi 117.

Alexejewski, E. W. Qualitative Reaktion auf Chlorpikrin 457.

Alimarin, I. P. und Romm, I. I. Bestimmung des Bors in Silicaten 133.

Allen, N. Quantitative Bestimmung geringer Mengen Wasserstoffsuperoxyd und Ozon 343.

Allen, N. und Furman, N. H. Bestimmung des Fluors als Triphenylzinnfluorid 211.

Almasy, F. siehe Mohler, H.

Alten, F., Weiland, H. und Knippenberg, E. Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin 91.

Alten, F., Weiland, H. und Loofmann, H. Bestimmung von Aluminium durch Fällung mit Oxychinolin und Kupplung des Oxinats mit Diazobenzolsulfosäure 92.

Ambler, J. A. siehe Byall, S.

Ambler, J. A. und Byall, S. Bestimmung von Verunreinigungen in Reinzuckern 147. — Bestimmung der Chloride in Zuckerlösungen 148.

Ambler, J. A. und Snyder, J. B. Verwendbarkeit der Ninhydrinreaktion auf Aminosäuren bei der Honiguntersuchung 139, 140.

Amy, L. siehe Bayle, E.

Ångström, K. und Emich, F. Mikrowaage 354.

D'Ans, J. Beispiele zur Anwendung von Komplexbildnern und von Puffersubstanzen bei jodometrischen Bestimmungen 1.

Appelius, W. und Schmidt, R. Nachweis von Sulfitcelluloseablauge in Gerbextrakten mit Hilfe der Cinchoninreaktion 69.

Arciszewski, W., Czarnecki, E., Kopaczewski, W. und Szukiewicz, W. Einfluß der elektrischen Ladung kolloidaler Farbstoffe auf ihre capillare Steighöhe 274.

Arveson, E. J. siehe Kobe, K. A.

Astruc, A., Mousseron, M. und Bouissou, N. Bestimmung von Calcium als Calciumwolframat 161.

Aßmann, C. Bestimmung des Luftgehaltes in hochprozentigem Acetylen 345.

Atkin, W. R. und Thompson, F. C. p_H-Messung mit der Chinhydronelektrode in Gegenwart von Catechingerbstoffen in Gerbextrakten 62.

Atkins, W. R. G. Herstellung von stickoxydfreier Schwefelsäure 18.

Auerbach, M. Qualitativer Nachweis und quantitative Beurteilung sulfitierter Extrakte 65.

Avens, A. W. siehe Murray, M. J.

Bader, W. Die Technik der chemischen Operationen 117.

Baens, L. und West, A. P. Permanganat-Hautpulverkurve für die Gerbstoffanalyse von Baumrinden 60.

Balarew, D. Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme 81. — Annahmen zur Erklärung der Verunreinigung des aus einer wäßrigen Lösung gefällten Bariumsulfats 81. — Untersuchungen über die innere Adsorption in Krystall-

salzen 81. — Struktur von Elementarkryställchen 83. — Bau der Krystallsysteme 83, 84. — Verhalten von anisotropen scheinbar molekularhomogenen Bariumsulfatprismen 83. — Zusammensetzung der Elementarkryställchen eines Verwachsungskonglomerates 85. — Salzsystem 86. — Innere Adsorption von Krystallsalzen 87. — Innere Adsorption von Metallchloriden in Salmiak, von Kaliumpermanganat in Bariumsulfat und von Natriumnitrat in Calciumcarbonat 87. — Zusammensetzung der innerlich adsorbierten Schichten 87. — Erklärung der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung in einem elektroneutralen Salzkrystallsystem und in der elektroneutralen Mutterlauge 88. — Grundlagen kolloidchemischer Methodik 89. — Thermodynamisches Gleichgewicht im Krystallzustand 90.

Balarew, D. und Krastew, S. Innere Adsorption von Krystallsalzen 87.

Balarew, D. und Lukowa, N. Übertragung bestimmter Oberflächenstörungen in die Krystallmasse 90.

Balarew, D., Sotirow, S. und Srebrow, B. Innere Adsorption von Krystallsalzen 86.

Balarew, D. und Srebrow, B. Übertragungen bestimmter Oberflächenstörung in die Krystallmasse 90.

Bari, Z. Wertbestimmung von 20 verschiedenen Handelssorten medizinischer Kohle und 11 Kohlepräparaten 79.

Barthmeyer, Helene siehe Schmalfuß, H.

Bartocci, A. siehe Lucchi, L.

Batchelder, G. und Meloche, V. W. Fehler bei der Titration neutraler Sulfatlösungen mit Bariumchlorid 120. — Bestimmung des Fluors 217.

Bayle, E. und Amy, L. Nachweis kleinster Mengen unter Vorschaltung der Elektrolyse 429.

Bayle, E., Fabre, R. und George, H. Spektralanalytischer Nachweis geringer Metallmengen 432.

Beck, A. Bestimmung der Kohlendioxyd- und Sauerstoffspannung in kleinen Flüssigkeitsmengen 337.

Becker, A. und Jannasch, P. Bestimmung von Uran in Erzen und Trennung von Eisen und Aluminium 257.

Becker, R. siehe Krause, E.

Behr, G. siehe Rippel, A.

Belladen, L. und Piazza, G. Verwendung von Orsella-Brillantrot C (Casella) und von Chromotrop F4C (Höchst) für Halogenbestimmungen 125.

Beltran, E. Klärung von Pflanzensäften, Wein, Urin oder Milch für die Zuckerbestimmung 138.

Bénard, H. siehe Tissier, M.

Benedict, F. G. Der Helm-Respirationsapparat in seinen verschiedenen Formen 224.

Benedikt, R. siehe Weselsky, P.

Bennett, G. W. siehe Wycis, H.

Bennett, H. G. Nachweis von Stickstoff in Gerbmitteln 64.

Bennett, W. H. Gasanalyse mittels der Hochdispersions-Ultrarotspektroskopie 336.

Benoist, L. Bestimmung von Ozon 344.

Beranek, Z. siehe Šimek, B. G.

Berg, R. Verwendung von Oxychinolinabkömmlingen als Reagenzien 433.

Berg, R. und Küstenmacher, H. Anwendbarkeit des 5,7-Dibrom-8-Oxychinolins zu quantitativen Bestimmungen 434.

Bergmann, M. Bestimmung von Asche und Auswaschbarem in vegetabilisch gegerbtem Leder bei Gegenwart von Bittersalz 56.

Bergmann, M. und Dietsche, O. Beurteilung von Beizpräparaten mit Hilfe von Gelatine 71, 73.

Berkmann, J. P. Einfluß des Niederschlagvolumens auf die Genauigkeit der Bestimmung des Unlöslichen in Gerbextrakten 61.

Berkmann, N. siehe Kronmann, E.

Berl, E. und Saenger, F. F. Bildung von Nitrosylschwefelsäure beim Kochen von Schwefelsäure mit Salpetersäure 17.

Berry, A. J. Titration von Chloropentamminkobaltichlorid und Chromtrichlorid, sowie des Mercuri- und Thallichlorids mit Silbernitrat 124.

Bessey, G. E. Bestimmung des Gehaltes von abgebundenem Zement an freiem Kalk 157.
Beutelspacher, H. Methode zur schnellen Bestimmung geringer Calciummengen in Bodenlösungen 161. — Einfluß organischer Stoffe auf die Calciumbestimmung in Bodenlösungen 169.
Beyers, E. siehe John, W. E.
Biesalski, E. und Giehmann, H. Katalytische Bestimmung des Wasserstoffs mit Hilfe von Kontaktkerzen 341.
Bjerrum, N. Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie 116.
Blacet, F. E. und Leighton, P. A. Trockene Mikrogasanalysenmethode 361.
Blair, A. A. Verhalten von Molybdän beim Ausschütteln einer Eisenlösung mit Äther 289.
Bömer, A. und Grau, R. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.
Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie, 2. Band. Allgemeine Untersuchungsmethoden, 1. Teil. Physikalische Methoden 223.
Boidin, A. Bestimmung des Beizwertes eines Präparates durch Feststellung der Gerinnung der zugesetzten Milch 71.
Boleracki, P. siehe Rice, E. W.
Booth, H. S. und Frary, S. G. Nachweis des Berylliums 351.
Booth, H. S. und Willson, K. S. Verwendung der Barobürette für Gasdichtebestimmungen 42.
Borberg, N. C. Reaktion für Adrenalin 380.
Born, M. Moderne Physik. Sieben Vorträge über Materie und Strahlung 114.
Bost, R. W., Turner, J. O. und Norton, R. D. Identifizierung von Mercaptanen 459.
Bouissou, N. siehe Astruc, A.
Brandt Rehberg, P. siehe Krogh, A.
Brankstone, H. R., Gealy, W. B. und Smith, W. O. Verwendbarkeit des Verfahrens von Russell zur Bestimmung der Dichte von Gesteinen 34.
Bray, W. C. siehe Noyes, A. A.
Brdička, R. Reaktion für Proteine 207.
Briese, H. Bestimmung der für die Assimilation notwendigen Kohlensäure in der Luft 341.
Briscoe, H. T. siehe Welcher, F. J.
Bronsted, J. N. Begriff von Säure und Base 120.
Bruère, P. Sicherheit acidimetrischer Titrationen in der Maßanalyse 118.
Brugeas, C. Vereinfachungen zur Herstellung alkalischer Kupferlösung und zur Ausführung der Methode nach Bertrand 140.
Bruhns, G. Verwendung von Porzellanschalen bei Titrationen zur Vermeidung des Übertitrierens 127. — Untersuchung und Eigenschaften der Fehlingschen Lösung 140.
Brunner, H. und Krämer, Ch. Verwendung des Resorufins als Indikator 18. — Bildung von Resorufin beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Resorcin in konz. Schwefelsäure 21.
Bruun, J. H. und Hicks-Bruun, M. M. Abscheidung und Bestimmung von Cyclohexan in Midcontinent-Petroleum 346.
Büchi, J. Bestimmung von Formalin 304.
Bürgi, J. Bestimmung der höheren Alkohole 379.
Büttner, C. Kritische Betrachtungen über die chemische Untersuchung und die mechanischen Prüfungen von kaustisch gebranntem Magnesit, Sorelzement und Steinholz 158.
Burger, G. siehe Mayr, C.
Burger, H. C. siehe Moll, W. I. H.
Burget, G. E. siehe Moore, Ph. H.
Burke, G. W., Levine, M. und Nelson, G. H. Beständigkeit der Nitrite beim Kochen in stark alkalischen Lösungen, selbst bei Gegenwart von Ammoniak 20.
Burriel, F. siehe Sierra, F.
Burton, D. Bestimmung des Kupfergehaltes von Gerbextrakten 61. — p_H-Bestimmung von Gerbextrakten 62.
Busch, M. Darstellung von Dimercaptothiodiazol 268. — Darstellung des Kaliumsalzes des Phenyldithiobiazolonsulfhydrats 413.

Buse, H. Standardmuster Elsdorf und ihre Anwendung in der Zuckeranalyse 150.
Bussard, L. Internationale Regeln für die Untersuchung von Sämereien 151.
Butler, Lillian siehe Winter, O. B.
von Buzágh, A. siehe Ostwald, Wo.
Byall, S. siehe Ambler, J. A.
Byall, S. und Ambler, J. A. Bestimmung von Phosphorsäure in Zucker 147.

Calcagni, G. und Sturnajolo, M. Untersuchungen über acidimetrische Urtitersubstanzen 119.
Calhane, D. F. und Alber, C. M. Verwendung von Niob und Tantal als Kathodenmaterial 194.
Campbell, J. A. Mikroanalyse von Gasen 336.
Camus, A. siehe Chollet, A.
Candea, C. und Sauciuc, L. I. Trennung der Metalle der Kupfergruppe 276.
Capatos, L. siehe Karantassis, T.
de Carli, F. Bestimmung der Gluconsäure 145.
Carlson, W. siehe Pagel, H. A.
Carpenter, Th. M. Ein Apparat zur Analyse von Gasen aus Respirationskammern für Menschen und Tiere 224.
Carrara, G. Bestimmung der α-Monoglycerinphosphorsäure neben den β-Isomeren 461.
Castiglioni, A. Untersuchung von Safran und Rhabarber im Woodschen Licht 294.
Chambard, P. Nachweis von Formol im Leder 57.
Chambers, R. F. und Scherer, Ph. C. Darstellung von Triphenylzinnfluorid 212.
Chamot, E. M. und Mason. Nachweis des Berylliums 351.
Chemikerfachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. Feststellung des Selengehaltes von Pyriten 452. — Selenverluste beim Einengen von Selenitlösungen 454.
Chesny, H. H. siehe Weatherby, Le Roy S.
Chiarottino, A. Farbreaktion auf Kobalt 210.
Chièsa, L. Bestimmung des Beizwertes eines Präparates durch Feststellung der Gerinnung der zugesetzten Milch 71.
Chollet, A. und Camus, A. Anwendung der Reduktaseprobe auf die Untersuchung von Labcasein 297.
Chrétien, A. Verfolgung von chemischen Vorgängen usw. in nichtwäßrigen Lösungen 333.
Chrétien, A. und Laurent, P. Physikalisch-chemische Analysenmethode in organischer Lösung durch Messung der Dielektrizitätskonstante 334.
Clark, E. P. Gewinnung von Toxikarol, Degualin und Tephrosin aus Pflanzenteilen 300.
Classen, A. und Löb, W. Einfluß von Jod auf Phenolphthalein 139.
Mc Clendon, J. F. Colorimetrische Bestimmung mit dem Mikrocolorimeter 370.
Clermont, J. siehe Schleicher, A.
Coch, G. siehe Thiel, A.
Colmant, R. P. Pr. Analyse aromatischer Verbindungen (Bestimmung der Benzolsubstituenten) 462.
Cool, R. D. und Yoe, J. H. Volumetrische Bestimmung der Nitrite 444.
Coquillat, A. Untersuchung auf Nitrit mit dem Trommsdorffschen Reagens 443.
Cornec, E. und Klug, P. Siedepunktsbestimmungen gesättigter Lösungen anorganischer Salze sowie von binären Gemischen derselben 43.
Cox, E. R. Bestimmung des Siedepunktes bei wechselnden Drucken 334.
Cucuel, F. siehe Stock, A.
Cultrera, R. siehe Mameli, E.
Cupples, H. L. Bestimmung des Cyanwasserstoffs in Luft und Luft-Kohlensäuregemischen 345.
Curtler siehe Georgi.
Cuvelier, B. V. J. Nachweis von Kalium 355. — Colorimetrische Bestimmung von Kalium 360.
Czapek, A. Spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen Arsen, Tellur und Polonium 431.
Czarnecki, E. siehe Arciszewski, W.

Damany, G. Bestimmung kleiner Mengen Arsen 203.

Danckwortt, P. W. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.

Darmois, E. und Murgier, M. Einfluß von Molybdaten auf das Drehungsvermögen der Xylose 145.

Das Gupta, P. N. Bestimmung von Uran 258.

Daure, P. Introduction à l'Étude de l'Effet Raman, ses applications chimiques 116.

Deckert, W. Gasrestnachweis bei Äthylenoxyddurchgasungen 345.

Deiß, E. Bestimmung von Selen und Tellur 453.

Deladrier, E. Bestimmung von Fluor als Thoriumfluorid 214.

Demmel, M. siehe Funk, H.

Denigès, G. Nachweis und Bestimmung des Nickels in Kobaltsalzen des Handels mit Formaldoxim 211. — Nachweis von Persulfaten 278. — Formaldoxim als empfindliches Reagens auf die Metalle der Eisengruppe, speziell auf Mangan 278. — Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd 343. — Mikrochemischer Nachweis von Kupfer 349.

Deutsch, F. siehe Feigl, F.

Deutsche Glastechnische Gesellschaft. Vorschläge für die wünschenswerten Haltbarkeitsanforderungen an die einzelnen Glassorten 117.

Devoto, G. und Ratti, A. Einfluß von Pyridin und Acetophenon auf die Abscheidungspotentiale von Metallen an der Quecksilbertropfkathode 204.

Deyrup, A. J. siehe Hammett, L. P.

Dhéré, Ch. Nachweis der biologisch wichtigen Körper durch Fluorescenz und Fluorescenzspektren 115.

Dick, J. und Rudner, A. Eine gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des Magnesiums als $MgNH_4AsO_4 . 6\,H_2O$ 245.

Dickens, F. und Šimer, F. Bestimmung des respiratorischen Quotienten von überlebenden Geweben 224.

Dickson, S. Bewertung von Portlandzement nach seiner Korngröße 155.

Dieterici siehe König.

Dietsche, O. siehe Bergmann, M.

Dietze, A. siehe Nietzki, R.

Dietzel, R. und Täufel, K. Haltbarkeit von Chloraminlösungen 327.

Digges, T. G. siehe Frensh, H. J.

van Dijk, J. C. siehe Kolthoff, J. M.

Dimbleby, V. Bestimmung der Borsäure 134.

Ditt, M. siehe Funk, H.

Dittler, R., Joos, G., Korschelt, E., Linck, G., Oltmanns, F. und Schaum, K. Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 2. Aufl. 118.

Divers, E. und Haga, T. Reduktion der Salpetersäure in saurer Lösung durch Zink und Schwefelsäure 184.

Donau, J. Herstellung von Fällungsschälchen 354. — Verwendung einer Glasglocke bei mikrochemischem Arbeiten 355. — Mikrowaage 368.

Donovan, C. G. Bestimmung von Blei und Kupfer in Bordeaux-Bleiarsenat-Mischungen 196.

Dragunow, S. S. siehe Rosanow, S. N.

Drawe, P. Analyse des Flußspates 220.

Drew, H. D. K. und Porter, Ch. R. Selenverluste beim Einengen salpetersaurer Selenitlösungen 454.

Dubinin, M., Toropow, S. und Tschmutow, K. Meßanordnung zur Bestimmung der Adsorption von Gasen und Dämpfen aus einem Luftstrom von wechselndem Feuchtigkeitsgehalt 41.

Dubský, J. V. und Hauer, E. Acidimetrische Nickelbestimmung 358.

Dubský, J. V. und Okáč, A. Qualitativer Nachweis des Wismuts mit schwefelhaltigen organischen Reagenzien. I. Mitteilung. Nachweis mit Dimercaptothiodiazol 267.

Dubský, J. V. und Trtílek, J. Mikromercurimetrische Bestimmung unter Verwendung von Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon als Indikator 358. — II. Mitteilung. Nachweis des Wismuts mit Phenyldithiobiazolonsulfhydrat 412.

Dunnicliff, H. B. und Suri, H. D. Volumetrische Bestimmung von Quecksilber 438.
Duparc, L., Wenger, P. und Graz, G. Trennung der Phosphorsäure von Calciumfluorid 222.
Durham, H. E. Farbennachweis für Rotenon 301.

Ebert, L. siehe Bjerrum, N. Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie 116.
van Eck, P. N. Titration von schwefliger Säure und arseniger Säure mit Chloramin 322.
Edson, F. G. siehe Poe, Ch. F.
Edwards, A. H. und Osborn, S. J. Bestimmung kleiner Invertzuckermengen neben Rohrzucker 55.
Eichler, H. Der Nachweis der Nitrate, Nitrite und der Nitrosylschwefelsäure durch Bildung von Resorufin, Orcirufin und Indophenolen 17. — Der Nachweis des Nitrobenzols und des Phenols durch Resorufinbildung 21. — Der Nachweis von Kationen durch Resorufin 22. — Der Nachweis der Hydrosulfite (Sulfoxylate), Eisen(2)-salze, Hypochlorite und Bichromate durch Resorufin 98. — Der Nachweis der Nitrite mit Magdalarot 100.
Eigenberger, E. Herstellung einer Einsatznutsche zur Filtration kleiner Substanzmengen 369.
Ekkert, L. Reaktionen des Glycerins und Mannits 150. — Farbenreaktionen des Phenacetins 462.
Elben, E. siehe Mezger, O.
Emich, F. siehe Ångström, K.
Emslander, Fr. Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und der Dielektrizitätskonstante bei der Bierbereitung 228.
Engel, H. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege 319.
Englund, B. Konstruktion von Neutralisationskurven 120.
Ernst, Z. Einfluß der Nitrite, Rhodanide und einiger organischer Stoffe auf die Jod-Stärkereaktion 127.
Estienne, V. Nachweis und Bestimmung der Saccharose mit Hilfe der Saccharase (Invertase) 143.
von Euler, H. siehe Myrbäck, K.
Evans, B. S. Anwendungen des Natriumhyposulfits ($Na_2S_2O_4$, bezw. $NaSO_2$) in der analytischen Chemie 285.
Ewald, A. Kollagenreaktion mittels Formols 57.
Exner, F. Spektrometrische Bestimmung der Durchlässigkeitskurven von Farbfiltern 365.

Fabre, R. siehe Bayle, E.
von Falkenhausen, M. siehe Fuchs, H. J.
Fasol, Th. Untersuchungen an Gerbstoffen und gerbstoffhaltigen Lösungen 59.
Fayn, R. D. siehe Tschepelewetzki, M. L.
Feigl, F. Colorimetrische Bestimmung des Fluors 214. — Reaktion des Cers mit Benzidin 350. — Siehe auch Haitinger, M.
Feigl, F., Deutsch, F., Fränkel, E. und Heysnar, F. Mikrochemie und Katalyse 346.
Feigl, F. und Fränkel, E. Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds 352.
Feigl, F. und Krumholz, P. Nachweis von Palladium neben anderen Platinmetallen 209. — Gasentwicklungsapparat 377.
Feigl, F. und Pavelka, F. Nachweis von Magnesium 348.
Feigl, F. und Weidenfeld, L. Mikrochemischer Chromnachweis 347.
Feinberg, S. Eine neue colorimetrische Bleibestimmungsmethode 415.
von Fellenberg, Th. Mikrochemische Rohfaserbestimmung 378.
von Fellenberg, Th. und Krauze, St. Zuckerbestimmung in Wein 56.
Fermi, Cl. Bestimmung des Beizwertes eines Präparates mit Gelatine 71.
Fernandez, L. und Gatti, U. Systematische Anionentrennungsgänge 47.
Feußner, O. Kondensierte Funken und Funkenentladung in der Spektralanalyse 419.
Fialkow, J. und Stschigol, M. Maßanalytische Bestimmung der Alkalisulfate 121.
Fiehe, J. Bestimmung der Fructose und Saccharose in Zuckergemischen und Lebensmitteln 138.

Filonowa, Wera Feodorowna siehe Komarowsky, A. S.

Finck, A. siehe Rupp, E.

Fink, H. und Lechner, R. Bestimmung der Farbtiefe von Würzen und Bieren 228.

Fischer, Franz und Thiele, K. Unvollständigkeit der Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Flußsäure 281.

Fischer, Hellmut, Anwendung von Dithizon (Diphenylthiocarbazon) in der chemischen Analyse 128.

Fischer, Helmut und Leolpoldi, Grete. Anwendung von Dithizon in der chemischen Analyse 128.

Fitelson, J. Bestimmung der Zuckerarten in glucosehaltigen Schokoladen 238.

Fleming, R. Bestimmung des Glutathions in Bierhefe 460.

Flisik, H. Maßanalytische Bestimmung des Handelsfluornatriums 218.

Floderer, St. siehe Schulek, E.

Fränkel, E. siehe Feigl, F.

Fraitzl, M. siehe Merl, Th.

François, M. und Seguin, L. Quantitative Bestimmung von Phenol und Phenolderivaten 4.

Frary, S. G. siehe Booth, H. S.

Frensh, H. J. und Digges, T. G. Wirkung kleiner Mengen Zinn auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl 280.

Frere, F. J. Bestimmung des Fluors im Kryolith mit Yttriumnitrat und Methylrot 217.

Freudenberg, K., Tannin, Cellulose, Lignin 297.

Freund, H. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.

Fuchs, H. J. und von Falkenhausen, M. Mikrostickstoffbestimmung 7. — Stabilität von kolloidalen Lösungen eines Komplexsalzes in Gegenwart von hohen Salzkonzentrationen 11. — Aufschluß und Herstellung der Neßlerschen Färbung in ein und demselben Gefäß bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 12.

Fuchs, P. Richtige Herstellung und Behandlung des Bunsenschen Bürettenverschlusses 101.

Fuld und Grosz. Bestimmung des Beizwertes eines Präparates mit Hilfe von Casein 71, 72.

Fulton, Ch. C. Nachweis sehr kleiner Kupfermengen 279.

Funk, H. und Demmel, M. Über die quantitative Bestimmung einiger Metalle mittels Anthranilsäure III. Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Mangans 385.

Funk, H. und Ditt, M. Maßanalytische Bestimmung der Anthranilsäure 387.

Furman, N. H. siehe Allen, N.

Gamble, C. A. siehe Zerban, F. W.

Garrick, F. J. Verwendung von Indikatoren der Acidimetrie in der Argentometrie 124.

Gatti, U. siehe Fernandez, L.

Gavrilesco, M. N. Abheberungsvorrichtung 369.

Gealy, W. B. siehe Brankstone, H. R.

Geilmann, W. und Weibke, F. Destillation des Rheniums 450.

Geilmann, W. und Wrigge, Fr. W. Trennung der Metalle von Selen durch Reduktion in alkalischer Lösung 448. — Zerlegung von Kupferseleniten durch Reduktionsmittel in alkalischer Lösung 448.

Geißler, K. siehe Müller, Friedrich.

Gelis, A. Bildung von Caramel 233.

George, H. siehe Bayle, E.

Georgi und Curtler. Bestimmung des Rotenons in Pflanzenbestandteilen 300.

Gerdel, R. W. Bestimmung des anorganischen Stickstoffs bei Maispflanzen nach der Preßsaft-Methode 298.

Gerlach, Walther. Spektralanalytischer Nachweis chemischer Stoffe 432.

Gerlach, Walther und Gerlach, Werner. Anwendung spektralanalytischer Methoden 418. — Spektralanalytische Untersuchung von Gasen 427.

Gerlach, Walther und Riedl, Else. Verwendung des Dauerbogens zur Spurensuche in hochschmelzenden Metallen 423.

Gerlach, Walther und Ruthardt, K. Qualitative Ermittlung von Kupfer in Platin, Blei in Platin und Silber, Antimon in Kupfer, von Palladium und von Kobalt 422.

Gerlach, Werner siehe Gerlach, Walther.

Gerngroß, O. und Herfeld, H. Einfluß von Sulfitcelluloseablauge auf den Nachweis sulfitierter Extrakte 66. — Nachweis von Sulfitcelluloseablauge in pflanzlichen Gerbextrakten mit Hilfe der Anilin-Salzsäure-, der Cinchonin- und der Quarzlampen-Reaktion, sowie Einfluß synthetischer Gerbstoffe auf diese Reaktionen 67. — Wesen der Anilinsalzsäurereaktion nach Procter-Hirst zum Nachweis von Sulfitcelluloseablaugen und Vorschlag zur Verbesserung dieser Reaktion 68. — Huminsäuren als Ursache des durch faule Holzsubstanz verursachten Fehlers bei der Durchführung der Procter-Hirstschen Reaktion auf Sulfitcelluloseablauge 68.

Giehmann, H. siehe Biesalski, E.

Gille, R. Acidimetrische Titrationen von gefärbten Lösungen, wie von Weinen 118.

Giordani, M. Elektrolytische Bestimmung von Zink 195.

Gladstone, J. H. und Tribe, A. Bestimmung kleiner Mengen Nitratstickstoff 446.

Glaser, E. und Halberstam, A. Quantitative Fettbestimmung in Drogen 384.

Goldschmidt, V. M. und Peters, Cl. Spektralanalytische Bestimmung von Bor unter Ersatz der Kohle durch Kupferstäbe 422.

Goldschmidt, V. M., Peters, Cl. und Mannkopff, R. Herabsetzung der Schwärzung durch die zahlreichen Kohlenbanden bei Verwendung von Spektrographen sehr großer Dispersion 422.

Gorbach, G. Mikroextraktionsapparat 368.

Gorjainowa, N. S. Bestimmung von Theobromin 237.

Goux, E. Qualitative Gerbstoffanalyse durch Färbung von Mühlhausener Geweben bei verschiedenem p_H-Wert 61.

Grau, R. siehe Bömer, A.

Graz, G. siehe Duparc, L.

Green, J. R. siehe Martin, W. McK.

Griebel, C. Bestimmung der Chlorogensäure in rohem und geröstetem Kaffee 230. — Siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.

Griffin, M. L. Bestimmung von salpetriger Säure 445.

Grimme, W. siehe Tramm, H.

Groák, B. Herstellung stickstofffreier Natronlauge 12.

Grosz siehe Fuld.

Grote, I. W. Farbenreaktion löslicher organischer Schwefelverbindungen 457.

Guldina, E. siehe Tschernichow, J.

Guthrie, J. M. und Philip, G. G. Colorimetrische Bestimmung der konservierenden Wirkung des Hopfens 228.

Gutzeit, G. siehe Wenger, P.

Gutzeit, G. und Monnier, R. Anwendung von Abkömmlingen des Oxychinolins als Reagenzien 434.

Guzmán, J. Makroelektroanalyse von Kobalt, Zink, Cadmium, Silber, Quecksilber, Kupfer und Nickel 196.

Guzmán, J. und Rancaño, A. Makroelektroanalyse von Kobalt, Zink, Cadmium, Silber, Quecksilber, Kupfer und Nickel 196.

Haas, A. Physik für Jedermann 115.

Haegermann. Verhalten von Mörtel und Beton bei hohen Außentemperaturen 160.

Härtel, Fr. Vereinheitlichung von Untersuchungsmethoden für Kakaoerzeugnisse 236.

Härtel, Fr. und Jaeger, F. Bestimmung von Zucker und Milchzucker in Milchschokolade und von Casein in Kakaoerzeugnissen 237.

Haga, T. siehe Divers, E.

Hahn, Fr. L., Klockmann, R. und Schulz, R. Endpunktsverschiebung bei der Titration von Borsäure- und Mannit-Borsäurelösungen 123.

Hahn, Fr. L. und Leimbach, G. Katalytischer Nachweis von Kupfer 377.

Hahn, H. siehe Mark, H.

Haitinger, M. Festlegung von Fluorescenzfarben 365. — Siehe auch Haschek, E.

Haitinger, M., Feigl, F. und Simon, A. Untersuchung binärer Verbindungen in Pulverform sowie farbiger Komplexverbindungen mit dem Fluorescenzmikroskop 364.

Hajek, Th. Bestimmung von Blei und Arsen im Hopfen 293.

Halberstam, A. siehe Glaser, E.

Hammett, L. P. und Deyrup, A. J. Acidität von 0—100%igen wäßrigen Schwefelsäurelösungen und 0—70%igen wäßrigen Perchlorsäurelösungen 118. — Messungen über das Verhalten von Farbindikatoren in wasserfreier Ameisensäure 123.

Hanak, A. siehe Kürschner, K.

Harper, G. D. Fortschritte bei gasanalytischen Apparaturen 339.

Harrel, H. L. siehe Tennant, J.

Haschek, E. und Haitinger, M. Festlegung von Fluorescenzfarben 365.

Hauer, E. siehe Dubský, J. V.

Hawley, H. Kaffee-Extraktbestimmung 235.

Hebestreit, H. siehe Simonson, E.

Hecht, F. und Reich-Rohrwig, W. Quantitative Mikro-Gesamtanalysen von Urananiten 370.

von der Heide jr., R. Ein neues colorimetrisches Stickstoffbestimmungsverfahren für Reihenuntersuchungen 7.

Heim, O. Bestimmung von Formalin 304.

Helberg, E. Kaffein- und Extraktbestimmung im Kaffee 234. — Siehe auch Mohler, H.

Heller, K. und Krumholz, P. Nachweis von Quecksilber mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin 329.

Hemmes, Filtrierverfahren bei mikrochemischen Arbeiten 25.

Herfeld, H. siehe Gerngroß, O.

Hetterich, H. Mikroanalytische Bilduntersuchung 376. — Untersuchung der Bindemittel bei Bildern 377. — Mikroextraktionsapparat zur Trennung des Pigments von Bindemitteln 377.

Heyne, G. Methode zur Reinigung von Spektralkohle 423.

Heyrovský, J. Wesen und Ergebnisse der polarographischen Methode 203, 204.

Heyrovský, J. und Smolér, I. Polarographische Bestimmung von Fructose und Sorbose 207.

Heysnar, F. siehe Feigl, F.

Hibben, J. H. Entfernung gelöster Gase aus Flüssigkeiten durch Vakuumsublimation 336.

Hicks-Bruun, M. M. siehe Bruun, J. H.

Hickman, K. und Sanford, C. R. Automatische Titrationseinrichtung zur Bestimmung des Gehaltes von Abwässern an freier Säure, insbesondere für die Papierfabrikation 127.

Highberger, J. H. und Yonel, D. L. Bestimmung der Milchsäure in vegetabilischen Gerbbrühen 63.

Hilger, A. siehe Juckenack, A.

Hillebrand, W. F. und Lundell, G. E. F. Entfernung von Kieselsäure und Phosphorsäure 213. — Bestimmung des Fluors in Materialien mit erheblichen Mengen Fluor 218.

Hiltner, W. Über Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichselektroden 193.

Hirsch, P. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.

Höifors, R. siehe Raeder, M. G.

Hölscher, Fr. Argentometrische Halbmikro-Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen 308.

Hönigschmid, O. und Zintl, E. Adsorption von Silberbromid bei der Bestimmung von Brom 308.

Hoepfner, W. Gehalt an Chlorogensäure in rohem und geröstetem Kaffee 233.

Hoffman, J. I. Bestimmung der Magnesia in Phosphatgesteinen 135.

Hoffman, J. I. und Lundell, G. E. F. Abscheidung der Kieselsäure 216.

Holde, D. Kohlenwasserstoffe und Fette, 7. Aufl. 240.

Holzer, H. siehe Strebinger, R.

Horst, F. W. Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd 343.

Hostettler, H. Bestimmung von Salicylsäure, p-Oxybenzoesäureestern, Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure im Schmelzkäse 295.

Hovorka, V. Bestimmung des Selens in Seleniten 447.

Hughes, C. A. siehe Lang, F. C.

Hultgren, R. Kondensierte Entladung zwischen Wolframelektroden zur stärkeren Anregung der höheren Serienglieder und der Funkenlinien neben den Wasser- und Cyanbanden 425.

Hutchison, W. K. siehe Pexton, S.

Ilkovič, D. Auftreten einer charakteristischen Potentialwelle bei der polarographischen Bestimmung des Calciums in Gegenwart von Bariumhydroxyd 206.

Ilkovič, D. und Semerano, G. Polarographische Bestimmung kleiner Stoffmengen 204.

Illari, G. Bestimmung von Quecksilber und Halogenen in organischen Substanzen und Verhalten von Quecksilberhalogeniden bei anodischer Oxydation 202.

Illarionow, W. W. siehe Kowalew, T. G.

Isgarischew, N. und Prede, A. F. Elektroanalytische Trennung von Niob und Tantal 202.

Jacob, K. D. siehe Reynolds, D. S.

Jacquet, P. Adsorption von Kolloiden an Metallniederschlägen 194.

Jaeger, F. siehe Härtel, Fr.

Jannasch, P. siehe Becker, A.

Jannek, J. und Meyer, J. Bestimmung von Selen 449.

Jílek, A. Nachweis des Wismuts mit Thioharnstoff 267.

Jindal, S. J. Nachweis von Kobalt in Gegenwart von Nickelsalzen und anderen Salzen in neutraler Lösung 210.

John, W. E. und Beyers, E. Colorimetrischer Nachweis von Edelmetallen 209.

Jones, B. Bestimmung kleiner Bleimengen in Kupfer und kupferreichen Legierungen 198.

Jones, H. A. Bestimmung des Rotenons in Pflanzenbestandteilen 300.

Jones, H. A. und Smith, C. M. Berechnung der Reinheit eines Rotenonpräparates aus der optischen Drehung 301. — Farbennachweis für Rotenon 301.

Joos, G. siehe Dittler, R.

Joslyn, M. A. siehe Marsh, G. L.

Juckenack, A. siehe Bömer, A.

Juckenack, A., Hilger, A. und Wimmer, K. Kaffeinbestimmung in Kaffee 234.

Kaiser, Nora siehe Schleicher, A.

Kao, C. H. siehe Lenher, V.

Karantassis, T. und Capatos, L. Bestimmung von Kaliumpermanganat und Jod in der volumetrischen Analyse 122.

Karlsson, L. E. Bestimmung sehr kleiner Pyridinmengen in Luft 345.

Kasarinowa, Walentina Alexandrowna siehe Rosanow, S. N.

Kassler, R. siehe Tropsch, H.

Kauko, Y. Bestimmung der Kohlensäure in der Luft 340.

Kausch, O. Handbuch der Acetylcellulosen 240.

Keilholz, W. siehe Plücker, W.

Keller, W. Wirkung kleiner Mengen Zinn auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl 280.

Kimball, J. W., Kramer, R. L. und Reid, E. E. Jodometrische Bestimmung der Alkylsulfide 459.

Kimura, G. Polarographische Bestimmung von Calcium und Magnesium 206.

King, R. H. Bestimmung der Saccharose durch „doppelte Polarisation" 143.

King, W. J. Bestimmung des Kohlenstoffs in Wolframdrähten für Glühlampen 137.

Kirk, P. L. und Moberg, E. G. Mikrocalciumbestimmung im Meerwasser 374.

Kirk, P. L. und Schmidt, C. L. A. Mikrocalciumbestimmung 374.

Kisch, B. Farbenreaktionen des Adrenalins und Tyrosins 380.

Kisser, J. und Lettmayr, K. Tüpfelreaktionen zu quantitativen Schätzungen auf pflanzenphysiologischem Gebiet 353.

Kißkalt, K. Bestimmung von Blei, Kupfer und Arsen im Hopfen 293.

Kiyota, H. Elektrolytische Bestimmung von Zink 195.
Kleiber, M. Beziehung zwischen dem Volumen der Atmungskammer und der Konzentration der Kohlensäure im Endgas und dem Gas, das sich als Ergebnis fortlaufender Probenahmen ergibt 340.
Klein, G. Handbuch der Pflanzenanalyse. Vierter Band: Spezielle Analyse, 3. Teil: Organische Stoffe, III. Besondere Methoden. Tabellen. 1. und 2. Hälfte 298.
Klempt, W. und Riese, W. Bestimmung der Blausäure in Kokerei- und ähnlichen Gasen 346.
Kline, G. M. und Acree, S. F. Volumetrische Bestimmung von Pentosen und Pentosanen 142, 143.
Klockmann, R. siehe Hahn, Fr. L.
Klug, P. siehe Cornec, E.
Knippenberg, E. siehe Alten, F.
Knowles, H. B. siehe Lundell, G. E. F.
Kobe, K. A. und Arveson, E. J. Platiniertes Silicagel als Oxydationskatalysator in der Gasanalyse 338.
Koch, Th. und Schugt, P. Chemische und mikroskopische Untersuchungen vom kranken Menschen. 2. Aufl. 224.
Köhle, H. siehe Stock, A.
König und Dieterici. Grundempfindungskurven bei spektrometrischen Bestimmungen 365.
Kogan, G. Prüfung von Magnesiumsalzen auf Schwermetalle 277.
Kohlschütter, V. und Schödl, H. Struktur von elektrolytisch abgeschiedenem Nickel 194.
Kollock, Lily G. und Smith, E. F. Elektrolytische Abscheidung von Eisen auf der Quecksilberkathode 260.
Kolthoff, J. M. Abhängigkeit der Verunreinigung der analytisch-chemischen Niederschläge von einer inneren Adsorption 90. — Dissoziationskonstanten verschiedener Indikatoren 180. — Verschwinden der Ferrirhodanidfärbung unter dem Einfluß von Silberbromid 277. — Hydrazinsulfat als Ursubstanz in der volumetrischen Analyse 326.
Kolthoff, J. M. und van Dijk, J. C. Bildung komplexer Salze beim Mitfällen von Metallsulfiden 91.
Kolthoff, J. M. und Verzijl, E. J. A. H. Potentiometrische Bestimmung von Halogeniden mit der Quecksilberelektrode 109.
Koluschewa, A. und Sewrugowa, P. Innere Adsorption von Krystallsalzen 87.
Komarowsky, A. S., Filonowa, Wera Feodorowna und Korenman, I. M. Über die Anwendung von Chloramin (p-Toluolsulfochloramin-Natrium) in der Maßanalyse 321.
Komarowsky, A. S. und Korenmann, S. M. Nachweis des dreiwertigen Cers 350.
Komarowsky, A. S. und Poluektow, N. S. Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Kupfer 23.
Konschak, M. Bestimmung des Luftgehaltes in hochprozentigem Acetylen 345.
Kopaczewski, W. siehe Arciszewski, W.
Kopaczewski, W. und Rosnowski, M. Einfluß der elektrischen Ladung kolloidaler Farbstoffe auf ihre capillare Steighöhe 274.
Kopaczewski, W. und Szukiewicz, W. Einfluß der elektrischen Ladung kolloidaler Farbstoffe auf ihre capillare Steighöhe 274.
Koppel, I. Chemiker-Kalender 1934. 114.
Kordatzki, W. Taschenbuch der praktischen p_H-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe 116.
Korenman, I. M. siehe Komarowsky, A. S.
Korenmann, S. M. siehe Komarowsky, A. S.
Korschelt, E. siehe Dittler, R.
Kowalew, T. G. und Illarionow, W. W. Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution und ihren Bestandteilen 77. — Dielektrische Eigenschaften fetter Öle 79.
Krämer, Ch. siehe Brunner, H.
Krätschmar, W. Schnellwaage für Dichtebestimmungen 35.
Krainick, H. G. siehe Zacherl, M. J.
Kramer, R. L. siehe Kimball, J. W.
Krastew, S. siehe Balarew, D.

Krause, E. Darstellung von Triphenylzinnchlorid 212.
Krause, E. und Becker, R. Löslichkeit von Triphenylzinnfluorid 211.
Krauze, St. siehe v. Fellenberg, Th.
Krawczynski, A. M. siehe Perret, A.
Krings, W. siehe Tammann, G.
Krogh, A. und Brandt Rehberg, P. Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Wässern, biologischen Flüssigkeiten und Geweben 360.
Kronmann, E. und Berkmann, N. Nachweis von Rhenium 350, 351.
Krügel, C. und Retter, A. Die Bestimmung des Kalis in sulfathaltigen Mischdüngern 314.
Kruisheer, C. I. Nachweis künstlichen Invertzuckers mittels der Lävulosinmethode 54. — Abänderung der Seliwanoffschen- und der Ihl-Pechmannschen Fructosereaktionen 145. — Bestimmung des Inulins und des Lävulosins, besonders im Hinblick auf die Analyse der Kaffeesurrogate 233.
Krumholz, P. siehe Feigl, F.; Heller, K.
Küntzel, A. Nachweis von Formol im Leder 57. — Bemerkungen zu der Beizwertbestimmungsmethode von Löhlein-Volhard 75.
Küntzel, A. und Pototschnig, B. Untersuchung über Beizwertbestimmungsmethoden 70.
Kürschner, K. und Hanak, A. Mikrochemische Rohfaserbestimmung 378.
Küstenmacher, H. siehe Berg, R.
Kuntara, W. Mikro-Doppelchinhydronelektrode zur p_H-Bestimmung in einem Flüssigkeitstropfen 366.
Kuschmann, J. siehe Ruer, R.

Laird, J. S. und Simpson, T. C. Bestimmung von salpetriger Säure 445.
Lakshminarayan, S. und Nayak, U. M. Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer 367.
Lang, F. C. und Hughes, C. A. Gefrier- und Tauversuche als Prüfmethode von Beton 159.
Lange, G. siehe Runkel, R.
Lauffmann, R. siehe Stather, F.
Laurent, P. siehe Chrétien, A.
Lauro, M. F. Selen als Katalysator bei dem Kjeldahlaufschluß von Getreideauszügen 298.
Leber, M. siehe Volmar, Y.
Lechner, R. siehe Fink, H.
Lehmann, K. B. Bestimmung von Aluminium mit Chinalizarin 92; von Schwefelkohlenstoff in der Luft 327.
Lehrman, L. und Weissberg, H. Einfluß von Ammonchlorid auf die Vollständigkeit der Fällung mit Schwefelwasserstoff 276.
Leighton, P. A. siehe Blacet, F. E.
Leimbach, G. siehe Hahn, Fr. L.
Leipert, Th. Mikrobestimmung von Jod 308.
Lemarchands. Qualitative Trennung von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt 276.
Lenard, P. Wanderung der Metall-Ionen zur Kathode 422.
Lenher, V. Photographischer Entwickler zur Analyse unlöslicher Silbersalze 448.
Lenher, V. und Kao, C. H. Trennung des Selens und Tellurs 453, 454, 455, 456.
Lenher, V. und Smith, D. P. Trennung von Selen und Tellur 450.
Lenk, E. Bestimmung des Beizwertes eines Präparates mit Gelatine 71.
Leopoldi, Grete siehe Fischer, Hellmut.
Lettmayr, K. siehe Kisser, J.
Levine, M. siehe Burke, G. W.
Lewis, J. St. Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff 40.
Ley, H. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.
van Liempt, J. M. A. Endpunktsverschiebung bei der Titration von Borsäure- und Mannit-Borsäurelösungen 123. — Verwendung von Invertzucker zur Borsäurebestimmung 135.
Linck, G. siehe Dittler, R.
Linde, O. und Teufer, H. Bestimmung des Gerbstoffs in Drogen 381.

Linderstrøm-Lang, K. Erörterung über die Grundlagen der titrimetrischen Bestimmung von Säuren und Basen in beliebigen Lösungsmitteln 120.
Lindner, J. Titrierkolben mit Nebenbehälter zur Vermeidung des Übertitrierens 127.
Lloyd, R. W. siehe Moore, Ph. H.
Löb, W. siehe Classen, A.
Löhlein und Volhard. Bestimmung des Beizwertes eines Präparates mit Casein 71, 72, 75.
Löwe, F. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.
Longinescu, G. G. und Pirtea, Th. I. Farbreaktion zum Nachweis von Salpetersäure 50.
Loofmann, H. siehe Alten, F.
Lorge, I., Sattler, L. und Zerban, F. W. Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Aschegehalt bei Zuckersirupen und Melassen 150.
Lubatti, O. F. Bestimmung des Äthylenoxyds in Lufträumen oder in Nahrungsmitteln nach der Vergasung 461.
Lucchi, L. und Bartocci, A. Elektrolytische Bestimmung des Wismuts in Legierungen 200.
Luckow, C. Untersuchung von Spirituosen, Säften und dergl. 141.
Ludmila, J. und Šimek, B. G. Bestimmung der Huminsäure in Braunkohlen 194.
Lukowa, N. siehe Balarew, D.
Lundell, G. E. F. siehe Hillebrand, W. F.; Hoffman, J. I.
Lundell, G. E. F. und Knowles, H. B. Trennung des Eisens und Aluminiums von Uran mit Hilfe von Oxychinolin in Gegenwart von Ammoncarbonat 257.
Lux, H. siehe Stock, A.

Mäckler, F. siehe Nietzki, R.
Main, H. Bestimmung reduzierender Zucker 52.
Malaprade, L. und Schnoutka. Bestimmung der Borsäure in Kieselsäure und Tonerde enthaltenden Stoffen 134.
Maljaroff, K. L. und Matskiewitsch, W. B. Colorimetrische Jodbestimmungen mit Chloroform, Salzsäure und Natriumnitrit in verdünnten Salzlösungen (Bohrwässern usw.) 376.
Mallen, C. E. Verhalten von Phenolphthalein und Methylorange bei der Zuckeroxydation in jodalkalischer Lösung 139.
Mameli, E. und Cultrera, R. Vereinfachung im Verfahren der Käseanalyse 296.
Mandai, H. Einfluß von Eialbumin, Edestin, Casein und Pepton auf die Abscheidungspotentiale von Metallen 205. — Bestimmung kleinster Kupfermengen in der Leber 205.
Mannens, M. J. siehe Pieters, H. A. J.
Mannkopff, R. siehe Goldschmidt, V. M.
Mannkopff, R. und Peters, Cl. Verwendung der Verstärkung der Spektrallinien vor der Kathode für die qualitative und quantitative Untersuchung von Mineralien 422.
Mark, H., Thirring, H., Hahn, H., Nöbeling, G. und Menger, K. Krise und Neuaufbau in den exakten Wissenschaften 115.
Marrison, L. W. Nachweis von Stickoxyden in Schwefelsäure 278.
Marsh, G. Untersuchungen über die Genauigkeit der Bestimmung von Sauerstoff mit Hilfe der Jodtitration unter Anwendung von Methylenblau als Indikator 122.
Marsh, G. L. und Joslyn, M. A. Bestimmung reduzierender Zucker 54.
Martin, W. Mc K. und Green, J. R. Bestimmung von Kohlensäure in kontinuierlichen Gasströmen 340.
Mason siehe Chamot, E. M.
Mason, H. M. Bestimmung des Feinheitsgrades von gemahlener Schokolade mit Hilfe von mikroskopischen und Geschmacksprüfungsmethoden 239.
Maštalíř, V. Verwendung von Melasse als Grundlösung zum Studium der Adsorption in der Zuckerfabrikation 149. — Filtration und Einfluß des p_H-Wertes bei der Zuckerfabrikation 149.
Mathis, E. C. Analyse von Naturgas 346.
Matskiewitsch, W. B. siehe Maljaroff, K. L.
Matuszak, M. P. Bestimmung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoff 459.

Maxim, Maria. Nachweis und Bestimmung von Dichloräthylsulfid 458.
Mayer, F. siehe Nottbohm, F. E.
Mayer, J. L. Einstellung einer 0,1 n-Schwefelsäurelösung 120.
Mayr, C. Über die Fällungsbedingungen von Zinksulfid und Aluminiumhydroxyd und über ein Verfahren zur gravimetrischen Trennung des Zinks von Aluminium 273.
Mayr, C. und Burger, G. Potentiometrische Bestimmung der Mercurosalze 188.
Meade, R. K. Jodometrische Bestimmung des Arsens 246.
Mehlhorn, K. siehe Müller, Erich.
Meier, F. W. Zusammenstellung über die zweckmäßigsten Methoden zur Schnellbestimmung der Hydraulfaktoren in Zementen und Zementrohstoffen 155.
Meloche, V. W. siehe Batchelder, G.
Menaul, P. Bestimmung von Tannin in pflanzlichen Geweben 60, 61.
Menger, K. siehe Mark, H.
Merl, Th. und Fraitzl, M. Malzkaffeefälschungen 229.
Merrill, H. B. siehe Wilson, J. A.
Meunier, L. Nachweis von Sulfitcelluloseextrakt in Quebrachoextrakten 64. — Nachweis von Sulfitcelluloseablauge in Gerbextrakten mit Hilfe der Fluorescenzprobe 70.
Meunier, L. und Le Viet, K. Reaktion der Sulfitcelluloseextrakte 64.
Meyer, J. siehe Jannek, J.
Mezger, O., Schöninger, B. und Elben, E. Sichtbarmachung abgefeilter Prägungen bei Metallen 79.
v. Migray, E. Nachweis von kleinen Mengen salpetriger Säure in mineralsaurer Lösung mit Indigosolen 443. — Titrimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure 444.
Mika, J. Mikroacidimetrische Studien 357. — Bemerkungen über die Verwendung des Gebrauchstiters 401. — Titrationsgefäße für die Maßanalyse 405.
Moberg, E. G. siehe Kirk, P. L.
Mohler, H. siehe Waser, E.
Mohler, H. und Almasy, F. Spektrophotometrischer Nachweis von Diacetyl 399. — Nachweis des Diacetyls in Fetten 399.
Mohler, H. und Helberg, E. Organische Hilfsstoffe für Butter und Margarine und Aromakulturen 399.
Moir. Bestimmung von salpetriger Säure 446.
Moldenhauer, W. Elektroanalytische Trennung von Nickel und Eisen 201.
Molhant, A. Bestimmung geringer Mengen reduzierender Zucker, besonders in rohem und raffiniertem Zucker 51.
Moll, W. I. H. und Burger, H. C. Verstärkung des Thermostroms durch ein Thermorelais 336.
Monnier, R. siehe Gutzeit, G.
Moore, Ph. H., Lloyd, R. W. und Burget, G. E. Bestimmung der Mannose 140.
Mosca, C. siehe Schläpfer, P.
Mousseron, M. siehe Astruc, A.
Müller. Bestimmung von Uran 258.
Müller, B. Bestimmung von Glykol 462.
Müller, Erich. Potentiometrische Bestimmung des Nickels 270.
Müller, Erich und Mehlhorn, K. Die Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion für die potentiometrische Maßanalyse 173.
Müller, Friedrich und Geißler, K. Potentiometrische Bestimmungen 359.
Müller, Hans. Bestimmung von Ferro- und Gesamteisen in natürlichen Wässern 374.
Müller, H. siehe Rinck, A.
Müller, R. H. Photoelektrische Colorimetrie und Anwendung der Sperrschichtzelle 334.
Münster, W. Mikrobestimmung von Jod 308.
Mugdan, M. und Sixt, J. Bestimmung eines geringen Sauerstoffgehaltes in Gasen 343.
Muller, P. Bestimmung des Verhaltens von ätherischen Ölen im Ultraviolettlicht 77.
Mullikin, H. F. Gasprobenentnahme für die Orsatanalyse 336.
Munson, L. S. und Walker, P. H. Bestimmung reduzierender Zucker in Lebensmitteln 53.
Murgier, M. siehe Darmois, E.

Murgulescu, I. G. siehe Spacu, G.
Murmann, E. Beschleunigung der Fällung des Magnesiumammoniumarsenats 247.
Murray, M. J. und Avens, A. W. Entfernung von Brom- und Jod-Ion bei der Bestimmung der Nitrate 19.
Mylius, W. Bestimmung der Borsäure in Borosilicatgläsern 133. — Schnellverfahren zur Bestimmung der Borsäure in arsen- und fluorfreien Borosilicaten 134. — Verwendung von Invertzucker zur Borsäurebestimmung 135.
Myrbäck, K. und v. Euler, H. Das Co-Enzym der alkoholischen Gärung, die Co-Zymase, ihre Bestimmung und Isolierung 224.

Mc Nair, J. B. Unterschiede bei Verwendung von Dampf oder Äther zur Extraktion der flüchtigen Säuren aus bakteriologischen Medien 292.
Naumann, E. Bestimmung von Aluminium mit Hämatoxylin 92.
Naves, Y. R. Ätherische Öle der süßen Pomeranzen und Citronen 302.
Nayak, U. M. siehe Lakshminarayan, S.
Nelson, G. H. siehe Burke, G. W.
Neugebauer, H. Die Capillar-Luminescenzanalyse im pharmazeutischen Laboratorium 116.
Neumann, W. Beiträge zur colorimetrischen p_H-Bestimmung bei höheren Temperaturen 175.
Neumayer, K. Organotherapeutische Präparate in den Arzneibüchern und ihre Untersuchungsmethoden 383.
Nicloux, M. Kohlensäure-Austreibung und -Absorption im Vakuum 360.
Nietzki, R., Dietze, A. und Mäckler, F. Bildung von Resorufin 17.
Nöbeling, G. siehe Mark, H.
Nordlander, B. W. Bestimmung von Quecksilberdampf 441. — Bestimmung des Quecksilberdampfes in Luft 442.
Norton, R. D. siehe Bost, R. W.
Nottbohm, F. E. und Mayer, F. Unterscheidung von Lecithinpräparaten tierischer und pflanzlicher Herkunft 463.
Novák, V. und Šandera, K. Konduktometrischer Nachweis chemischer Präparierungen des Kakaopulvers 237.
Noyes, A. A. und Bray, W. C. Qualitative Reaktion auf Uran 259.
Nutman, F. J. siehe Worsley, R. R. Le G.

Okáč, A. siehe Dubský, J. V.
Olsen, J. M. und Reimers, F. Indikatorexponent von reinem Poirriersblau 123.
Oltmanns, F. siehe Dittler, R.
Osborn, S. J. siehe Edwards, A. H.
Ostroumow, E. A. siehe Tschernichow, J. A.
Ostwald, Wilhelm. Skala zur Bestimmung von p_H-Werten 356.
Ostwald, Wo. und von Buzágh, A. Zusammensetzung kleiner Kryställchen 84.
Otto, C. Ausführung der Aluminiumreaktion mit Kobalt auf trocknem Weg 276.
Owen, B. B. Mediumeffekt der Lösung eines Elektrolyten in Gegenwart neutraler dissoziierbarer Verbindungen 121.

Pagel, H. A. und Carlson, W. Bestimmung des Alkalicyanids in Gegenwart verhältnismäßig großer Mengen Chlorid, Bromid, Nitrat oder Sulfat durch Destillation des Cyanwasserstoffs aus mäßig starker Schwefelsäurelösung 50.
Paneth, F. und Urry, W. D. Messung kleinster Heliummengen 40.
Pascal, P. Traité de Chimie Minérale, Band VIII 128.
Patton, R. Verwendung von starkwandigen Claisenkolben für die Stickstoffbestimmung in Proteinen 77.
Paul, L. Fluorescenz alkalischer Farbstofflösungen 18.
Pavelka, F. Colorimetrische Bestimmung des Fluors 214. — Siehe auch Feigl, F.
Pavolini, T. Verwendung von 2,3-Diaminophenazin zum Nachweis von Quecksilber, Kupfer, Wismut, Blei und Cadmium 279.
Perret, A. und Krawczynski, A. M. Einfluß von Mangansalzen auf acidimetrische Titrationen bei Gegenwart von Methylorange 120.

Peschkowa, W. siehe Prshewalski, E.
Peters, Cl. Spektralanalytische Bestimmung von Bor unter Ersatz der Kohle durch Kupferstäbe 422. — Mikrodokimastische Anreicherung 427. — Siehe auch Goldschmidt, V. M.; Mannkopff, R.
Pexton, S. und Hutchison, W. K. Apparat zum Auffangen von Gasen über Quecksilber mit konstanter Geschwindigkeit 337.
Pfeiffer und Rippel A. Festhalten von Calcium beim Veraschen kieselsäurereicher Teile des Hafers 153.
Pfeiffer, P. und Schnurmann, K. Darstellung von Tetraphenylzinn 212.
Pfundt, O. Nachweis und Registrierung von geringen Mengen Kohlenoxyd, insbesondere in gereinigtem Kontaktwasserstoff 339.
Philip, G. G. siehe Guthrie, J. M.
Physikalisch-technische Reichsanstalt. Kompensationsanordnung zum Ablesen der Potentiale 113.
Piazza, G. siehe Belladen, L.
Pictet, A. Bildung von Caramel 233.
Pieters, H. A. J. und Mannens, M. J. Bestimmung des Stickstoffs in Düngesalzen 299.
Pirtea, Th. I. Methode zur indirekten Bestimmung der Halogenwasserstoffsäuren 263. — Siehe auch Longinescu, G. G.
Plücker, W. und Keilholz, W. Bestimmung von Chlorogensäure und Kaffeesäure 231. — Bestimmung der Chlorogensäure nach H. Jurany 249.
Poe, Ch. F. und Edson, F. G. Colorimetrische Bestimmung reduzierender Zucker in Lebensmitteln 52.
Poluektow, N. S. siehe Komarowsky, A. S.
Porter, Ch. R. siehe Drew, H. D. K.
Pototschnig, B. siehe Küntzel, A.
Pratolongo, U. Sprit- und Kunstessige 293.
Prausnitz, P. H. Filtriertrichter 305.
Prede, A. F. siehe Isgarischew, N.
Pregl, F. Mikrohalogenbestimmung im Perlenrohr 308.
Prideaux, E. B. R. siehe Roper, E. C.
Prshewalski, E. und Peschkowa, W. Untersuchung von Sulfosalicylsäure 460.
Pucherna, J. Bewertung von Rohzuckern 149.
Raeder, M. G. und Höifors, R. Trennung des Kupfers von Arsen und Selen 200.
Rakett, H. Notiz über Kupfersalzperlen 192.
Rancaño, A. siehe Guzmán, J.
Rassfeld, P. Apparat zur Ausführung fraktionierter Verbrennungen 106.
Ratti, A. siehe Devoto, G.
Rây, P. Darstellung und Eigenschaften von Kalium-Thiosulfatokobalti-pentacyanid 348.
Rây, P. und Sarkar, P. B. Mikroreaktionen mit Urotropin, Ammoniak und Hydrazin 348.
Rehwinkel, W. Analyse des Flußspates 222.
Reich-Rohrwig, W. siehe Hecht, F.
Reichstein, T. Fichtenspanreaktion der Pyrrole und Furane 462.
Reid, E. E. siehe Kimball, J. W.; Sampey, J. R.
Reimers, F. siehe Olsen, J. M.
Retter, A. siehe Krügel, C.
Reynolds, D. S., Roß, W. H. und Jacob, K. D. Bildung von Siliciumoxyfluorid bei der Destillation von Fluor in Gegenwart von Silicaten 216.
Rice, E. W. und Boleracki, P. Bestimmung der Feuchtigkeit in viscosem Material 150.
Richards. Messen der Potentiale 113.
Rieche, A. Abänderungen des Molekulargewichtsapparates 369.
Riedl, Else. Interne Elektrolyse zu Zwecken der Spektralanalyse 427. — Spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen Arsen und Tellur 431. — Siehe auch Gerlach, Walther.
Riese, W. siehe Klempt, W.
Righellato, E. C. Nachweis kleinster Nickelmengen 280.
Rinck, A. Neue Grundlagen zur Errechnung von Lactose und Saccharose aus den Polarisationswerten 224.

Rinck, A. und Müller, H. Bestimmung von Lactose und Saccharose in Milchschokolade 238.
Rippel, A. siehe Pfeiffer.
Rippel, A., Behr, G. und Wiangke, H. Exaktheit der Kieselsäurebestimmung bei der chemischen Pflanzenanalyse 153.
Roach siehe Tattersfield.
Robinson, R. Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in Gegenwart organischer und anorganischer Verbindungen 436.
Roe, J. H. Bestimmung des Cyanwasserstoffs durch Destillation in Gegenwart einer starken Säure 50.
Roller, P. S. Ursachen der Unsicherheit der Endpunktsbestimmung bei acidimetrischen und alkalimetrischen Titrationen 120.
Romm, I. I. siehe Alimarin, I. P.
Rondier, L. siehe Sanfourche, A.
Roper, E. C. und Prideaux, E.B.R. Untersuchung von technischem Kaliumhydrofluorid und Natriumhydrofluorid 220.
Rosanow, S. N. und Dragunow, S. S. Aufschluß von Mineralien 28.
Rosanow, S. N. und Kasarinowa, Walentina Alexandrowna. Colorimetrische Bestimmung von Kalium 26.
Rosenthaler, L. Untersuchungen über die Anwendbarkeit bromacidimetrischer Verfahren 119. — Calciumcarbonat zum Neutralisieren von Lösungen 277. — Überführung von Blausäure in Rhodanid 278. — Unterscheidung von Arsen- und Antimonflecken 280. — Analytische Notizen 291. — Krystallfällungen des Mercuronitrats 349. — Unterscheidung des Cadmiums von Zink mit Jodisan 350. — Nachweis von Natrium mit Uranylacetat bei Gegenwart von Natriumnitrat 351. — Nachweis von fetten Ölen 377. — Nachweis organischer Verbindungen 460. — Verhalten von Alkoholen, Oxysäuren, Aldehyden und Kohlenhydraten gegen Mercuriacetat 460.
Rosnowski, M. siehe Kopaczewski, W.
Roß, W. H. siehe Reynolds, D. S.
Roth, H. Mikromethode zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 362.
Rubin, B. A. Bestimmung der Kohlenhydrate 142.
Rudner, A. siehe Dick, J.
Ruer, R. und Kuschmann, J. Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichts pulverförmiger Substanzen auf den leeren Raum 35.
Ruffy, J. Nachweis von gebranntem, mit Mineralölen glasiertem Kaffee 235.
Runkel, R. und Lange, G. Chemischer Aufbau des Rotbuchenholzes 240.
Rupp, E. Jodometrische Bestimmung des Arsens 246.
Rupp, E. und Finck, A. Jodometrische Bestimmung der unterphosphorigen Säure 326.
Ruthardt, K. siehe Gerlach, Walther.
Ruttner, F. Schöpfflasche 375. — Aufhebung der Störung der Eigenfarbe des Wassers bei der Ferro-Ion-Bestimmung im Wasser 375. — Vergleichsgestell 375.
Ruyssen, R. Einfluß von Borsäure und von Pufferlösungen bei der jodometrischen Bestimmung von Ozon 343.

Saar, R. Vereinfachte Berechnung der Stammwürze im Bier 227.
Saenger, F. F. siehe Berl, E.
Saito, S. Reaktionsmechanismus von Fällungstitrationen 124.
Salm, E. Verhalten von Magdalarot bei verschiedener Wasserstoff-Ionen-Konzentration 100.
Sameshima, J. Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit von Ammoniak, Kohlendioxyd und Äthylen an Silicagel 41.
Sampey, J. R. und Reid, E. E. Bestimmung der Alkylsulfide in Benzol und gereinigten Petroleumdestillaten 459.
Šandera, K. Konduktometrische Bestimmung der Affinierbarkeit von Rohzuckern 149. — Einrichtung zur Bestimmung der Trübung in den Säften und Lösungen der Zuckerfabrikation 149. — Siehe auch Novák, V.; Stanek, Vl.
Sanford, C. R. siehe Hickman, K.
Sanfourche, A. und Rondier, L. Verhalten von Nitraten und Nitriten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure 17.

Sanin. Bestimmung von salpetriger Säure 446.
Sarkar, P. B. siehe Rây, P.
Sattler, L. siehe Lorge, I.
Sauciuc, L. I. siehe Candea, C.
Schaake, H. siehe Schmalfuß, H.
Schachkeldjan, A. B. Colorimetrische Bestimmung von Tannin 60.
Schadendorff, E. Praktikum der organischen und physiologischen Chemie für Mediziner 224.
Schäfer, H. Neuer Analysentrichter mit hoher Filtriergeschwindigkeit 305.
Scharffenberg, G. Waage zur schnellen und einfachen Bestimmung des spezifischen Gewichts 34.
Schaum, K. siehe Dittler, R.
Schenk, M. Einfluß der Salzsäure auf das Drehungsvermögen der Glucose 142.
Scherer, Ph. C. siehe Chambers, R. F.
Scheringa, K. Löslichkeit des Chlor- und Bromsilbers in Kaliumrhodanidlösung 277.
Scherrer, J. A. Bestimmung von Zinn in Eisen und Stahl 280.
Schindler, W. Die Grundlagen des Fettlickerns 58.
Schläpfer, P. Korrosionserscheinungen im Innern von Warmwasserboilern und Rohrleitungen 464.
Schläpfer, P. und Mosca, C. Verwendbarkeit von Jodpentoxyd-Oleum-Suspensionen und Jod-Oleum-Lösungen für die gasanalytische Kohlenoxydbestimmung 38.
Schleicher, A. Anwendung der Elektrolyse zur Vorbereitung spektrographischer Verfahren 208.
Schleicher, A., Clermont, J. und Kaiser, Nora. Qualitative Analyse durch Elektrolyse und Spektrographie 428.
Schlenker, E. Graphische Methode zur Vorausbestimmung des Siedepunktes bei wechselnden Drucken 334.
Schmalfuß, H., Barthmeyer, Helene und Schaake, H. Schmelzpunktsbestimmung von Kryställchen flüchtiger Substanzen 366.
Schmidt, C. L. A. siehe Kirk, P. L.
Schmidt, R. siehe Appelius, W.
Schmidt, R. siehe Späte, F.
Schneider, J. und Vlček, A. Bestimmung des Beizwertes eines Präparates mit Casein 71, 73.
Schnoutka siehe Malaprade, L.
Schnurmann, K. siehe Pfeiffer, P.
Schödl, H. siehe Kohlschütter, V.
Schoeller, W. R. Zum Nachweis kleiner Mengen von Tantal und Niob 252. — Verhalten von Tantal, Niob, Titan und Zirkon bei der Extraktion der Bisulfatschmelze mit schwefelsäurehaltiger Tanninlösung 255.
Schoeller, W. R. und Waterhouse, E. F. Einfluß von Titan und Zirkon auf die hydrolytische Fällung der Erdsäuren 253.
Schönhöfer, F. siehe Schulemann, W.
Schöninger, B. siehe Mezger, O.
Schollenberger, C. J. Verwendung von Thymolphthalein für die titrimetrische Bestimmung von Kohlensäure 123.
Scholtz, M. Bestimmung der Bromate 444.
Scholz, W. Mikrocolorimetrische Eisenbestimmung in Pflanzenaschen 378.
Schoutissen, H. A. J. Zersetzung von Resorufin durch Natronlauge 19.
Schüler, W. Bestimmung des Endvergärungsgrades von Würze und Bier 227.
Schürhoff, P. N. Apparat zur Mikroschmelzpunktsbestimmung 367.
Schuftan, P. Bestimmung des Luftgehaltes in Acetylen 40. — Bestimmung des Stickoxydgehaltes der Koksofengase 344.
Schugt, P. siehe Koch, Th.
Schulek, E. und Floderer, St. Bestimmung des Quecksilbergehaltes von arzneilichen Quecksilberpräparaten. Trennung des Quecksilbers vom Wismut 388.
Schulemann, W., Schönhöfer, F. und Wingler, A. Farbreaktion von Plasmochin 381.
Schultze, G. R. Verwendbarkeit der Bromwasserpipette in der exakten Gasanalyse 41.

Schultze, G. R. und Wilson, J. L. Trocknungspipette für die Trocknung von Gasen 41.

Schulz, A. P. und Steinhoff, G. Analyse von Stärkeprodukten 151. — Polarimetrische Stärkebestimmung 151.

Schulz, R. siehe Hahn, Fr. L.

Schumb, W. C. siehe Simpson, St. G.

Schuster, L. Bestimmung des Mischungsverhältnisses im Mörtel und Beton 160.

Schwarz, K. Hahnlose Mikrobürette 359. — Methode zur potentiometrischen Titration in einem an einer ringförmigen Drahtelektrode hängenden Flüssigkeitstropfen 359.

Schwechten, H. W. Farbreaktion von Prusso-ammoniak-natrium mit Thiocarbonylverbindungen 458.

Sconzo, A. Trennung der Anionen 47.

Scott, W. W. Schnellmethode zur Bestimmung von Bor in Bormineralien, besonders in stark borhaltigen und in Konzentraten 131.

Seebaum, H. siehe Wunsch, W.

Seguin, L. siehe François, M.

Semerano, G. siehe Ilkovič, D.

Sessions, A. C. und Shive. Bestimmung des anorganischen Stickstoffs bei Maispflanzen nach der Aspirationsmethode 298.

Sewrugowa, P. siehe Koluschewa, A.

Sherill, M. S. Komplexitätskonstante von $(HgJ_4)''$ 110.

Shive siehe Sessions, A. C.

Siegfried, H. Einfluß der in Preßluft enthaltenen Mengen Schmieröl auf die Schaumhaltigkeit des Bieres 227. — Herstellung der Brandschen Vergleichslösungen für Farbbestimmungen in Bier 293.

Sierra, F. Titration von Thiosulfatlösung mit Cupri-Ionen unter Verwendung von Benzidinacetat als Adsorptionsindikator 126.

Sierra, F. und Burriel, F. Titration von Ferrocyanidlösungen mittels Chromats unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren 125.

Sigwalt, R. siehe Woog, P.

Silbereisen, K. Bestimmung der Dextrine im Bier mittels Ultrafiltration 293.

Šimek, B. G. Bestimmung kleiner Mengen Nitratstickstoff 446. — Siehe auch Ludmila, J.

Šimek, B. G. und Beranek, Z. Bestimmung von Naphthalin in Gasen 39.

Šimer, F. siehe Dickens, F.

Simon, A. siehe Haitinger, M.

Simon, L. J. Reduktion von Kaliumpermanganat in saurer Lösung durch Hydroxylamin 184.

Simonson, E. und Hebestreit, H. Messung des Gasstoffwechsels mit der Apparatur nach Simonson 224.

Simpson, St. G. und Schumb, W. C. Bestimmung von Zirkonium in Stählen mit seleniger Säure 289. — Bestimmung des Titans in Zirkonium enthaltenden Stählen 290.

Simpson, T. C. siehe Laird, J. S.

Sivadjian, J. Farbenreaktionen einiger Heilmittel 381. — Farbreaktion des Ephedrins 461.

Sixt, J. siehe Mugdan, M.

Sjablitzki, S. Bestimmung der Acidität von Gerbbrühen 63.

Šlendyk, I. Einfluß von Platin auf die Überspannung für die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberelektroden bei polarographischen Bestimmungen 204.

Smekal, A. Bau der Realkrystalle 90.

Smith, C. M. siehe Jones, H. A.

Smith, D. P. siehe Lenher, V.

Smith, E. F. siehe Kollock, Lily G.

Smith, W. O. siehe Brankstone, H. R.

Smolér, I. siehe Heyrovský, J.

Snyder, J. B. siehe Ambler, J. A.

Snyder, S. Volumetrische Bestimmung von Sulfaten mit Benzidinlösung 121.

Soldi, A. Natriumsulfid-Trennungsgang für Kationen 46.

Sotirow, S. siehe Balarew, D.

Spacu, G. und Murgulescu, I. G. Eine neue Methode für die potentiometrische Bestimmung der Mercurisalze 109.

Spacu, G. und Spacu, P. Eine neue Methode zur gravimetrischen und volumetrischen Bestimmung

des Quecksilbers 30. — Eine neue potentiometrische Bestimmungsmethode der Mercurosalze 188. — Eine indirekte Methode für die potentiometrische Bestimmung des Nickels 270.
Spacu, P. siehe Spacu, G.
Späte, F. und Schmidt, R. Vorschläge für die wünschenswerten Haltbarkeitsanforderungen an die einzelnen Glassorten 117.
Späth, W. Spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen Strontium, Cadmium, Mangan, Lithium, Thallium, Tellur und Arsen mit festen Elektroden im kondensierten Funken 431.
Sperry, W. M. Verwendung von Pyrex- und Borosilicatglas zur gravimetrischen Mikroanalyse 369.
Spruck siehe Werner, A.
Srebrow, B. Zusammensetzung der innerlich adsorbierten Schichten 87. — Siehe auch Balarew, D.
Ssakmin, P. K. Bemerkungen zur Analyse der Koksofengase 104.
Staff of the Research Laboratory of Hopkin & Williams Ltd. Organic Reagents for Metals 128.
Stanek, Vl. und Sandera, K. Apparat zur Bestimmung des Volumgewichts der Saccharose 144.
Stather, F. und Lauffmann, R. Qualitativer Nachweis einer Sulfitierung von Gerbextrakten 64. — Nachweis der Gegenwart von Sulfit, bezw. einer Sulfitierung von Gerbextrakten 66.
Steiger, B. siehe Wölbling, H.
Steinhoff, G. siehe Schulz, A. P.
Steopoe, A. Untersuchungen über die Bestimmungsmöglichkeiten der in vulkanischen Tuffen enthaltenen freien kolloiden Kieselsäure 157.
Steudel, H. Bestimmung von Aluminium mit Aurintricarbonsäure 92.
Stevens, K. R. siehe Waksman, S. A.
Stiasny, E. Wirkung der Beize auf die Faser 70.
Stock, A., Lux, H., Cucuel, F. und Köhle, H. Mikrobestimmung kleinster Mengen Quecksilber 439.
Stock, E. siehe Tschirch, A.
Stone, I. Reagens zum Nachweis von Nitrit 443.
Strebinger, R. und Holzer, H. Colorimetrische Bestimmung von Platin 360.
Strieck, Fr. Verbesserungen am Gasanalysenapparat nach Carpenter 338.
Strohecker, R. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.
Stschigol, M. Eine Trennungsreaktion für Quecksilber-Ion 328. — Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Quecksilbers 330. — Siehe auch Fialkow, J.
Stull, A. siehe Tennant, J.
Sturnajolo, M. siehe Calcagni, G.
Suri, H. D. siehe Dunnicliff, H. B.
Swjaginzew, E. O. Analyse von Platinmetallen 210. — Trennung von Kupfer und Rhodium 210.
Szukiewicz, W. siehe Arciszewski, W.; Kopaczewski, W.

Täufel, K. siehe Dietzel, R.; Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.
Tammann, G. und Krings, W. Farbe von Mischkrystallen 84.
Tananaeff, I. Destillation des Fluors als Kieselfluorwasserstoffsäure 218.
Tananaeff, N. A. Abtrennung von Quecksilber unter Anwendung von Natriumsulfid 329.
Tattersfield und Roach. Bestimmung des Rotenons in Pflanzenbestandteilen 300.
Taylor, Ch. S. Reaktion auf Citronensäure 460.
Tennant, J., Harrel, H. L. und Stull, A. Verwendung von Selen bei der Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl-Methode 298.
Teufer H. siehe Linde, O.
Thiébaut, L. Spezialreagenzien für das analytische Laboratorium 279.
Thiel, A. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.
Thiel, A. und Coch, G. Wasserstofffehler der Indikatoren 122. — Kritische Betrachtungen über das Wesen und die Bedeutung des Wasserstoffeffektes 122.

Thiele, K. siehe Fischer, Franz.
Thirring, H. siehe Mark, H.
Thomas, M. D. Bau und Wirkungsweise eines vollautomatischen Apparates zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes von Luft an Schwefeldioxyd 36.
Thomas und Weber. Bestimmung des Beizwertes eines Präparates mit Casein 71.
Thompson, F. C. siehe Atkin, W. R.
Thomson, R. T. Eignung der Indikatoren zur Bestimmung verschiedener Stoffe 123.
Thunberg, T. Eine enzymatisch-chemische Methode zur Bestimmung von Citronensäure 224.
Tillmans, J. siehe Bömer, A.
Tissier, M. und Bénard, H. Bestimmung von Natrium 258.
Tokuoka, M. Polarographische Bestimmung von Nitraten und Nitriten 206.
Tombor. Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid 392.
Toropow, S. siehe Dubinin, M.
Totoiescu, D. Über den Einfluß der Salpetersäure auf die Eisenbestimmung mit Kaliumpermanganat 183.
Tougarinoff, B. Trennung der Kationen unter Vermeidung von Schwefelwasserstoff 44.
Tramm, H. und Grimme, W. Bestimmung des Stickoxydgehaltes der Kokscfengase 344.
Traube, I. Verhalten von Salzen beim Auflösen in Wasser 83. — Verhalten von Bleichlorid bei der Fällung 83.
Treadwell, W. D. und Weiss, L. Potentiometrische Bestimmung der Mercurosalze 188.
Tresh, J. E. Nachweis von Nitrit 443.
Tribe, A. siehe Gladstone, J. H.
Tropsch, H. und Kassler, R. Bestimmung des Stickoxydgehaltes der Koksofengase 344.
Trtílek, J. Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon als Indikatoren bei der mercurimetrischen Chloridtitration 124. — Siehe auch Dubský, J. V.
Tschepelewetzki, M. L. und Fayn, R. D. Bromometrische Bestimmung des bei der Zersetzung von Calciumcyanamid mit Kaliumsulfat und konz. Schwefelsäure erhaltenen Ammonsulfats 446.
Tschernichow, J. und Guldina, E. Colorimetrische Bestimmung von Uran in uranarmen Erzen 257.
Tschernichow, J. A. und Ostroumow, E. A. Bestimmung von Uran in Erzen und Trennung von Eisen und Aluminium 257.
Tschirch, A. und Stock, E. Die Harze. Die botanischen und chemischen Grundlagen unserer Kenntnisse über die Bildung, die Entwicklung und die Zusammensetzung der pflanzlichen Exkrete. 3. Aufl., Band I 297.
Tschirkow, S. K. Verschärfung der Acidimetrie und Alkalimetrie 355.
Tschmutow, K. siehe Dubinin, M.
Turner, J. A. Bestimmung des Quecksilberdampfes in Luft 442.
Turner, J. O. siehe Bost, R. W.

Ugarte, T. Bestimmung reduzierender Zucker in Sirupen, Blut, Cerebrospinalflüssigkeit, Milch und Harn 53.
Urbach, C. Stufenphotometrische Bestimmung kleiner Salpetersäuremengen im Trink- und Nutzwasser 371. — Bestimmung der salpetrigen Säure im Trinkwasser 371, 372. — Bestimmung des Ammoniaks in Wasser 372. — Stufenphotometrische Bestimmung des Phosphors in Wasser 373.
Urry, W. D. siehe Paneth, F.

von Végh, A. Formel von Dinatriumhydroarsenat 243.
Verband deutscher Getreidekaffee-Fabrikanten. Bestimmung der Blattkeimlänge bei Malzkaffee 229.
Verzijl, E. J. A. H. siehe Kolthoff, J. M.
Vetter, F. Apparat zur Wasserbestimmung in Kohlen und anderen festen Stoffen 369. — Siehe auch Zepf, K.
Vieböck, F. Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen 308.
Vierheller, H. Verhalten von Mörtel und Beton bei hohen Außentemperaturen 160.
Le Viet, K. siehe Meunier, L.

Vignon, P. Anwendung der p_H-Messung mit der Chinhydronelektrode und Anwendung der p_H-Messung an Gerbstofflösungen 62.
Vitali, L. Elektrocapillares Verhalten der Mineralwässer 275.
Vlček, A. siehe Schneider, J.
Volbert, F. siehe Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie 223.
Volhard siehe Löhlein.
Volmar, Y. und Leber, M. Pikrolonsäure als Reagens auf Alkalimetalle 277.

Wagner, J. Wertbemessung eines Gerböls, bezw. Lederfettungsmittels 58.
Waksman, S. A. und Stevens, K. R. Analyse von Pflanzenmaterial 151.
Waldschmidt-Leitz, E. Bestimmung des Beizwertes eines Präparates mit Casein 71. — Siehe auch Willstätter, R.
Walker, P. H. siehe Munson, L. S.
Waser, E. und Mohler, H. Organische Hilfsstoffe für Butter und Margarine und Aromakulturen 399.
Wasitzky, A. Mikroextraktionsapparat 368.
Waterhouse, E. F. siehe Schoeller, W. R.
Weatherby, Le Roy S. und Chesny, H. H. Ersatzmittel für den teuren Mannit zur Borsäurebestimmung 135.
Weber siehe Thomas.
Weibke, F. siehe Geilmann, W.
Weidenfeld, L. siehe Feigl, F.
Weidenhagen, R. Carbohydrasen 224.
Weiland, H. siehe Alten, F.
Weiss, L. siehe Treadwell, W. D.
Weissberg, H. siehe Lehrman, L.
Welcher, F. J. und Briscoe, H. T. Systematischer Anionentrennungsgang 47.
Wellings, A. W. Titration von Nitraten 446.
Wenger, P. siehe Duparc, L.
Wenger, P. und Gutzeit, G. Manuel de Chimie analytique minérale 43.
Werner, A. und Spruck. Darstellung von Kupferäthylendiaminsalzen 111.
Weselsky, P. und Benedikt, R. Darstellung von Resorufin und Orcirufin 17.
West, A. P. siehe Baens, L.
Wiangke, H. siehe Rippel, A.
Wieninger, F. M. Schaummessung im Bier 226.
Wiesenberger, E. Elektromagnetische Mikrowaage bei Rückstandsbestimmungen und Elektrolysen 354.
Willard, H. H. und Winter, O. B. Bestimmung des Fluors 213.
Willstätter, R. u. Waldschmidt-Leitz, E. Beurteilung von Beizpräparaten mit Gelatine 71, 73.
Willstätter, R. und Zechmeister, L. Einfluß der Salzsäure auf das Drehungsvermögen der Glucose 142.
Willson, K. S. siehe Booth, H. S.
Wilson, Ch. W. Bestimmung organischen Schwefels in Gasen 339.
Wilson, J. A. und Merrill, H. B. Bestimmung von Beizpräparaten mit Hilfe von Kollagenpulver 71.
Wilson, J. L. siehe Schultze, G. R.
Wimmer, K. siehe Juckenack, A.
Winckelmann, J. Herstellung von Dauerpräparaten 349.
Wingler, A. siehe Schulemann, W.
Winkler, L. W. Halbmikro-Schnellverfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Magnesiums als $Mg(NH_4)PO_4 . 6\,H_2O$ oder als $Mg(NH_4)AsO_4 . 6\,H_2O$ 241. — Bestimmung von Calcium, Magnesium und Eisen in Wasser 372.
Winter, O. B. siehe Willard, H. H.
Winter, O. B. und Butler, Lillian. Untersuchung von Pflanzen auf Fluor 216.
Wlostowska, Wanda. Anwendung der Methode von Kolthoff-Kruisheer zur Saccharosebestimmung im Bier 226.
Wölbling, H. und Steiger, B. Nachweis des Quecksilbers 131.
Wolf, L. Wasserstoff-Fehler der Indikatoren 122. — Wesen und Bedeutung des Wasserstoffeffektes 122.
Woog, P. und Sigwalt, R. Verwendung des Colorimeters von Duboscq zur Bestimmung der

Farben durch Analyse in den verschiedenen Spektralbereichen 334.
Worsley, R. R. Le G. und Nutman, F. J. Bestimmung des Kohlenstoffs in Pflanzensubstanz 154.
Wrigge, Fr. W. siehe Geilmann, W.
Wright, Th. A. Herstellung reinster Goldelektroden für den Nachweis von Kupfer, Silber und Blei 423.
Wukolow, P. Bestimmung reduzierender Zucker 51.
Wunsch, W. und Seebaum H. Analytische Methoden für die Untersuchung von Kokereigas. 2. Aufl. 117.
Wycis H. und Bennett, G. W. Ursache des verschiedenartigen Farbumschlags bei Anwendung von Diphenylamin als Indikator bei der Titration von Eisen 126.

Yagoda, H. Bestimmung des spezifischen Gewichts nach der Schwebemethode 35.
Yoe, J. H. siehe Cool, R. D.
Yonel, D. L. siehe Highberger, J. H.

Zacherl, M. K. und Krainick, H. G. Oxydationskölbchen 296. — Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen 308.
Zäch, C. Unterscheidung von Malz- und Gerstenkaffee 229.
Zechmeister, L. siehe Willstätter, R.
Zeltzer, S. Nachweis von Gallium, Titan, Vanadin, Niob und Tantal 205.
Zepf, K. und Vetter, F. Bestimmung des Schwefeldioxyds in Luft bei großen Verdünnungen 36.
Zerban, F. W. siehe Lorge, I.
Zerban, F. W. und Gamble, C. A. Einfluß von Reversionsprodukten und Aminoverbindungen auf die Saccharosebestimmung in Rohrzuckern 144.
van Zijp, C. Verwendung von Loretin (2-Jod-1-Oxychinolin-4-sulfosäure) zum mikroqualitativen Reagens 347.
Zintl, E. siehe Hönigschmid, O.
Zisch, J. H. Bestimmung der optisch aktiven Nichtzuckerstoffe und der Raffinose 145.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Abheberungsvorrichtung 369.

Abreißbogen in der Spektralanalyse 421.

Abscheidungspotentiale von Metallen 204.

Absolutempfindlichkeit der Spektralanalyse 429, 431.

Absorptionsmittel der technischen Gasanalyse, Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Sauerstoff 37.

Abwässer. Automatische Titrationseinrichtung zur Bestimmung des Gehaltes von Abwässern an freier Säure, insbesondere für die Papierfabrikation 127.

Acetaldehyd, Verhalten gegen Mercuriacetat 461.

Acetanilid, Nachweis 291.

Acetate, Nachweis 291.

Acetophenon, Einfluß auf die Abscheidung des Cadmiums aus Cadmiumsulfat 205.

Acetylen, Bestimmung von Luft 40; hochprozentiges, Bestimmung der Luft 345.

Acetylsalicylsäure, Nachweis 291.

Acidimetrie 118; in der Mikroanalyse 355.

Adrenalin, Farbenreaktion 379.

Adsorption, von Gasen und Dämpfen aus einem Luftstrom von wechselndem Feuchtigkeitsgehalt, Bestimmung 41; in der Zuckerfabrikation, Verwendung von Melasse als Grundlösung 149.

Adsorptionsindikatoren, Verwendung in der Argentometrie 124.

Äthan, Bestimmung in Koksofengasen 106.

Ätherische Öle, Untersuchung 77. — Verhalten im ultravioletten Licht 77. — Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution und ihren Bestandteilen 77. — Ätherische Öle der süßen Pomeranzen und Citronen 302.

Äthylen, Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit an Silicagel 41.

Äthylenoxyd, Bestimmung in Lufträumen oder Nahrungsmitteln nach der Vergasung 461.

Äthylenoxyddurchgasungen, Nachweis des Gasrestes 345.

Aldehyde, Verhalten gegen Mercuriacetat 460.

Alkalicyanid, Bestimmung in Gegenwart verhältnismäßig großerMengen Chlorid, Bromid, Nitrat oder Sulfat durch Destillation des Cyanwasserstoffs aus mäßig starker schwefelsaurer Lösung 50.

Alkalimetalle, Reaktion mit Pikrolonsäure 277.

Alkalimetrie 120; in der Mikroanalyse 355.

Alkalimetrische Titration, Ursachen der Unsicherheit der Endpunktsbestimmung 120.

Alkalisulfate, maßanalytische Bestimmung 121.

Alkohole, höhere, Bestimmung 379. — Verhalten gegen Mercuriacetat 460.

Alkylsulfide, Bestimmung in Benzol und gereinigten Petroleumdestillaten 459.

Aluminium, Reaktion 279; mit Kobalt auf trocknem Wege 276. — Colorimetrische Bestimmung mit Eriochromcyanin 91; Bestimmung, von Blei 130; in Portlandzementrohmehlen 156. — Gravimetrische Trennung, von Zink 273; von Phosphorsäure und Kationen 97.

Aluminiumhydroxyd, Fällungsbedingungen 273.

Aminosäuren, Bestimmung des Stickstoffs in Reinzucker 147. — Verwendbarkeit der Ninhydrinreaktion bei der Honiguntersuchung 139.

Aminoverbindungen, Einfluß auf die Saccharosebestimmung in Rohrzucker 144.

Ammoniak, Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit an Silicagel 41; stufenphotometrische Bestimmung in Wasser 372. — Geeignete Indikatoren zur Titration 123.
Ammoniakstickstoff, Bestimmung in Düngesalzen 300.
Ammoniumchlorid, Einfluß auf die Vollständigkeit der Fällung mit Schwefelwasserstoff 276.
Ammoniumrhodanid, bromacidimetrische Bestimmung 119.
Ammonsulfat. Bromometrische Bestimmung des bei der Zersetzung von Calciumcyanamid erhaltenen Ammonsulfats 446.
Amygdalin, Nachweis 460.
Analyse, qualitative 44. — Qualitative, durch Elektrolyse und Spektrographie 428. — Chemische, Anwendung von Dithizon 128.
Analysentrichter mit hoher Filtriergeschwindigkeit 305.
Anionen, Trennungsgänge 47.
Anisaldehyd, Reaktion 458.
Anisöl, Dielektrizitätskonstante 77.
Anreicherung, elektrolytische 427.
Antimon, elektrolytische Bestimmung 208; Bestimmung, von Blei 130; in Legierungen 199. — Spektralanalytische Ermittlung in Kupfer 422, 430.
Antimonflecken, Unterscheidung von Arsenflecken 280.
Apatite, Bestimmung, des Kaliums 28; des Fluors 215.
Apiol, Reaktionen 291.
Argentometrie, Verwendung von Indikatoren der Acidimetrie 124.
Arnikablüten, Untersuchung im Woodschen Licht 295.
Aromatische Verbindungen, qualitative Analyse 462.
Arsen, Nachweis mit Oxychinolinabkömmlingen 436; spektralanalytischer Nachweis, geringer Mengen 431; in Metallproben 428; in Zink 431. — Elektrolytische Bestimmung 208; Bestimmung, von Blei 130; im Hopfen 293; in Legierungen 200; in organischen Substanzen 203. — Trennung von Kupfer und Selen 200. — Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen 203.
Arsenflecken, Unterscheidung von Antimonflecken 280.
Asche, Bestimmung, in vegetabilisch gegerbtem Leder 56; in Stärkeprodukten 151. — Beziehung der elektrischen Leitfähigkeit und des Aschegehaltes bei Zuckersirupen und Melassen 150.
Atmungskammer. Beziehung zwischen dem Volumen der Atmungskammer und der Konzentration der Kohlensäure im Endgas und dem Gas, das sich als Ergebnis fortlaufender Probenahmen ergibt, 340.
Auswaschbares, Bestimmung in vegetabilisch gegerbtem Leder 56.

Bakteriologische Medien, Unterschiede bei Verwendung von Dampf oder Äther zur Extraktion der flüchtigen Säuren 292.
Bariumcarbonat, Mikroreaktion 347.
Baro-Bürette zur Bestimmung der Gasdichte 42.
Basen, Mikrotitration mit Säuren 356. — Grundlagen der titrimetrischen Bestimmung in beliebigen Lösungsmitteln 120.
Baumrinde, Permanganat-Hautpulverkurve für die Gerbstoffanalyse 60.
Beizwert, Bestimmung 70, 75.
Benzaldehyd, Reaktion 458.
Benzidinacetat, Verwendung als Adsorptionsindikator zur Titration von Thiosulfat 126.
α-Benzildioxim, Reagens auf Nickel 280.
Benzoesäure, Bestimmung in Schmelzkäse 295.
α-Benzoinmonoxim, Reagens auf Molybdän 279.
Benzol, Bestimmung der Alkylsulfide 459.
Bergamottöl, Dielektrizitätskonstante 78.
Beryllium, Reaktion 279. — Mikrochemischer Nachweis 351. — Bestimmung von Blei 130.
Beschwerungsmittel, mineralische, Erkennung im Rhabarber durch ihr Verhalten im Woodschen Licht 295.
Bestandteile, organische, polarographische Bestimmung 207.
Beton, Bestimmung des Mischungsverhältnisses 160. — Gefrier- und Tauversuche als Prüfmethoden 159. — Verhalten bei hohen Außentemperaturen 160.
Bichromate, Nachweis durch Resorufin 98.
Bier 293. — Bestimmung, der Farbe 293; der Dextrine 293; der Saccharose 226; des Endvergärungs-

grades 227; der Farbtiefe 228; der Wasserstoff - Ionen - Konzentration und der Dielektrizitätskonstante 228. — Untersuchung 226. - Schaummessung 226. — Einfluß der in Preßluft enthaltenen Mengen Schmieröl auf die Schaumhaltigkeit des Bieres 227. — Berechnung der Stammwürze 227.
Bierhefe, colorimetrische Bestimmung des Glutathions 460.
Bilder, Untersuchung 376. — Pigmentuntersuchung 376. — Untersuchung der Bindemittel 377.
Bilduntersuchung 376. — Untersuchung der Bindemittel 377.
Binäre Gemische gesättigter Lösungen von anorganischen Salzen, Bestimmung des Siedepunktes 43.
Binäre Verbindungen in Pulverform, Untersuchungen mit dem Fluorescenzmikroskop 364.
Bindemittel, Untersuchung auf Bildern 377. — Mikroextraktionsapparat zur Trennung des Pigments vom Bindemittel bei der Untersuchung von Bildern 377.
Biologische Flüssigkeiten, Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 360.
Blattkeimlänge, Bestimmung in Malzkaffee 229.
Blausäure, bromacidimetrische Bestimmung 119. — Überführung in Rhodanid 278. — Siehe auch unter Cyanwasserstoff.
Blei, Reaktion mit 2, 3-Diaminophenazin 279. — Mikrochemischer Nachweis 353; spektralanalytischer Nachweis 432; spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen Tellur 431; Nachweis mit Dithizon 129. — Colorimetrische Bestimmung in Zink, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Silber, Arsen, Antimon, Zinn, Aluminium und Beryllium 130; — elektrolytische Bestimmung 208; colorimetrische Bestimmung 415; Bestimmung, in Hopfen 293; in Seleniden 450; kleiner Mengen in Kupfer und kupferreichen Legierungen 198. — Trennung von Kupfer in Bordeaux - Bleiarsenat - Mischungen 196. — Spektralanalytische Ermittlung in Platin 422.
Bleiarsenat - Bordeaux - Mischungen, Trennung des Kupfers von Blei 196.
Blut, Bestimmung reduzierender Zucker 53. — Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 361.
Bodenextrakte, Bestimmung des Calciums 171.
Bodenlösungen, Bestimmung geringer Calciummengen 161.
Bodensäfte, Bestimmung des Calciums 171.
Bogenentladung in der Spektralanalyse 421.
Bohrwässer, colorimetrische Bestimmung des Jods 376.
Bor, Bestimmung, in Bormineralien und in Konzentraten 131; in Silicaten 133.
Boracit, Bestimmung der Gesamtborsäure 132.
Borate, wasserlösliche, Bestimmung in Bormineralien 132; der Gesamtborsäure 132.
Bordeaux - Bleiarsenat - Mischungen, Trennung des Kupfers von Blei 196.
Borhaltige Mineralien, Bestimmung des Bors 131.
Bormineralien, Bestimmung des Bors 131; des wasserlöslichen Borats 132.
Borosilicate, arsen- und fluorfreie, Bestimmung der Borsäure 134.
Borosilicatgläser, Bestimmung der Borsäure 133. — Verwendung in der gravimetrischen Mikroanalyse 369.
Borsäure, Bestimmung 131; der Gesamtborsäure in Boraten 132; in Borosilicatgläsern 133; in Glas 134; in arsen- und fluorfreien Borosilicaten 134. — Ersatzmittel für Mannit zur Borsäurebestimmung 135. — Endpunktsverschiebung bei der Titration 123. — Geeignete Indikatoren zur Titration 124. — Einfluß auf die jodometrische Bestimmung von Ozon 343.
Branntwein, Bestimmung, der höheren Alkohole 379; des Zuckers 141.
Brauereimaterialien 293.
Braunkohle, Bestimmung der Huminsäure 194.
Brenzcatechin, Farbreaktion 381.
Brom, argentometrische Halbmikro-Bestimmung in organischen Substanzen 308, 313.
Bromacidimetrische Verfahren 119.
Bromat, Titration neben Eisen (3) 1, 2.
Brom-Ionen, argentometrische Bestimmung mit Orsella Brillantrot oder Chromotrop als Indikator 125.
Bromwasserpipette, Verwendbarkeit in der Gasanalyse 41.
Bronze, Bestimmung des Zinns 287.

Bürettenverschluß, Herstellung und Behandlung 101.
Bunsenscher Bürettenverschluß, Herstellung und Behandlung 101.

Cadmium, Nachweis mit Dithizon 129, 131; spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen 431. — Elektrolytische Bestimmung 208; Bestimmung von Blei 130. — Makroelektroanalyse 196. — Reaktion mit 2, 3-Diaminophenazin 279. — Unterscheidung von Zink mit Jodisan 350. — Einfluß von Acetophenon auf die Abscheidung aus Cadmiumsulfat 205.
Cadmiumchlorid, Mikroreaktion 347.
Caesium, mikrochemischer Nachweis 351.
Calcium, mikrochemischer Nachweis 348; neben Magnesium im Magnesit 348. — Polarographische Bestimmung 205; Bestimmung, in Portlandzementrohmehlen 156; geringer Mengen in Bodenlösungen 161, 171; in Gegenwart anderer Stoffe 167; Mikrobestimmung im Meerwasser 374. — Reaktion 279.
Calciumborat, Bestimmung der Borsäure 132.
Calciumcarbonat, Mikroreaktion 347; in Magnesiumcarbonat 347. — Verwendung zum Neutralisieren von Lösungen 277.
Calciumcyanamid, Zersetzung und bromometrische Bestimmung des dabei gebildeten Ammonsulfats 446.
Calciumfluorid, Trennung der Phosphorsäure 222.
Calendula-Blüten, Verhalten im Woodschen Licht 294.
Caramel, Bildung in Kaffeesurrogaten 233.
Carthamus-Kronenblätter, Verhalten im Woodschen Licht 294.
Casein, Bestimmung, des Stickstoffs 15; in Schokolade 237. — Einfluß auf die Abscheidungspotentiale von Metallen 205.
Cassiaöl, Dielektrizitätskonstante 78.
Cellulose, Bestimmung in Pflanzenmaterial 152.
Cer, Nachweis mit Oxychinolinabkömmlingen 436; dreiwertiges, mikrochemischer Nachweis mit Phosphormolybdänsäure 350.
Cerebrospinalflüssigkeit, Bestimmung reduzierender Zucker 53.
Chinasäure, Nachweis 460.
Chinosol, Nachweis von Chloroform, bezw. o-Oxychinolin 291.
Chlor, Nachweis neben Brom 277. — Bestimmung, in Kaliumchlorid neben Schwermetallsalzen 358; in Steinholz 159; argentometrische Halbmikro-Bestimmung in organischen Substanzen 308, 313. — Gehalt an Quecksilber 441.
Chloramin (p-Toluolsulfochloramin-Natrium), Anwendung in der Maßanalyse 321. — Haltbarkeit der Chloraminlösung 327.
p-Chlorbenzoesäure, Bestimmung in Schmelzkäse 295.
Chlorid, Bestimmung, in Handelsfluorid 220; in Reinzucker 148. — Mercurimetrische Titration 124.
Chlor-Ionen, Bestimmung mit Orsella Brillantrot und Chromotrop 125.
Chloroform, Nachweis in Chinosol 291.
Chlorogensäure, Bestimmung 249; in rohem und geröstetem Kaffee 230, 231, 233.
Chloropentamminkobaltichlorid, Titration mit Silbernitrat 124.
Chlorpikrin (Nitrochloroform), Reaktion 457.
Chrom, mikrochemischer Nachweis 347; mit Oxychinolinabkömmlingen 435, 436.
Chromat, Titration neben Eisen (3) 1, 2.
Chromotrop, Verwendung zur Bestimmung von Halogenen 125.
Chromtrichlorid, Titration mit Silbernitrat 124, 125.
Citronaden, Bestimmung des Zuckers 141.
Citronen, Bestimmung der ätherischen Öle 302.
Citronenöl, Dielektrizitätskonstante 78.
Citronensäure, Nachweis 460. — Verhalten gegen Mercuriacetat 461.
Cocosnuß, Bestimmung des Fettes 384.
Colemanit, Bestimmung der Gesamtborsäure 132.
Colorimeter, Verwendung zur Bestimmung der Farben durch Analyse in den verschiedenen Spektralbereichen 334.
Colorimetrie 334, 360. — Verwendung des Colorimeters von Duboscq zur Bestimmung der Farben durch Analyse in den verschiedenen Spektral-

bereichen 334. — Photoelektrische Colorimetrie und Anwendung der Sperrschichtzelle 334.
Cyanwasserstoff, Bestimmung, in Luft und Luft-Kohlensäuregemischen 345; in Kokerei- und ähnlichen Gasen 346.
Cyclohexan, Abscheidung und Bestimmung in Midcontinent-Petroleum 346.

Dämpfe, Meßanordnung zur Bestimmung der Adsorption von Dämpfen aus einem Luftstrom von wechselndem Feuchtigkeitsgehalt 41.
Dampfdichte, Apparat zur Bestimmung 367.
Datolithe, Bestimmung des Kaliums 28.
Dauerpräparate, Herstellung 349.
Degualin, Farbnachweis 301.
Dextrine, Bestimmung in Bier 293.
Diacetyl, spektrophotometrischer Nachweis 399.
Diacetyl-thioharnstoff, Reaktion 458.
2, 3-Diaminophenazin, Verwendung als Reagens zum Nachweis von Quecksilber, Kupfer, Wismut, Blei und Cadmium 279.
5,7-Dibrom-o-Oxychinolin, Verwendung als Reagens 434.
Dichloräthylsulfid, Reaktion 458.
Dichlorbenzolsulfamid-p-carbonsäure (Natriumsalz) siehe Pantosept.
5,7-Dichlor-8-Oxychinolin, Verwendung als Reagens 433.
Dichte von Gesteinen, Verwendbarkeit des Verfahrens von Russell zur Bestimmung 34.
Dielektrizitätskonstante, Bestimmung bei der Bierbereitung 228. — Dielektrizitätskonstante ätherischer Öle 77, 78. — Dielektrizitätskonstante nichtwäßriger Lösungen, Messung 333. — Physikalisch-chemische Analysenmethode in organischer Lösung durch Messung der Dielektrizitätskonstante 334.
Dihydrorotenon, Farbnachweis 301.
Dimercaptothiodiazol, Reagens zum Nachweis von Wismut 267. — Herstellung 268.
2,4-Dinitrochlorbenzol, Verwendung zum Nachweis von Mercaptanen 459.
Diphenylcarbazid, Verwendung als Indikator bei der mercurimetrischen Chloridtitration 124.
Diphenylcarbazon, Verwendung als Indikator bei der mercurimetrischen Chloridtitration 124.
Disulfide, Reaktion 458.
Dithizon (Diphenylthiocarbazon) Anwendung in der chemischen Analyse 128.
Diuretin, Bestimmung des Theobromins 238.
Drogen, Bestimmung, des Gerbstoffs 381; des Fettes 384; des Rohrzuckers 143.
Düngesalze Bestimmung des Stickstoffs 299.

Edelmetalle 209; colorimetrischer Nachweis 209.
Edestin, Einfluß auf die Abscheidungspotentiale von Metallen 205.
Eialbumin, Einfluß auf die Abscheidungspotentiale von Metallen 205.
Einsatznutsche zur Filtration kleiner Substanzmengen 369.
Eisen, mikrochemischer Nachweis 350. — Bestimmung, des Zinns 280, 283; in Portlandzementrohmehlen 156; in natürlichem Wasser 374, 375; mikrocolorimetrische Bestimmung in Pflanzenaschen 378. — Elektrolytische Trennung von Nickel 201. — Ursache des verschiedenartigen Farbumschlags bei der Eisentitration unter Anwendung von Diphenylamin als Indikator 126. — Einfluß der Salpetersäure auf die Bestimmung mit Kaliumpermanganat 183.
Eisengruppe, Formaldoxim als Reagens auf die Metalle der Eisengruppe, speziell auf Mangan 278.
Eisenoxyd, pulverförmiges, Adsorptionsvermögen 35.
Eisen(2)-salze, Nachweis durch Resorufin 98.
Elektroanalyse 193.
Elektro-Capillaranalyse 274.
Elektrolyse, Anwendung zur Vorbereitung spektrographischer Verfahren 208. — Gebrauch der elektromagnetischen Mikrowaage 354. — Interne Elektrolyse 427.
Elektrolyt. Mediumeffekt der Lösung eines Elektrolyten in Gegenwart neutraler dissoziierbarer Verbindungen 121.
Emaille, Bestimmung der Borsäure 134.

Endgas, Beziehung zwischen dem Volumen der Atmungskammer und der Konzentration der Kohlensäure im Endgas und dem Gas, das sich als Ergebnis fortlaufender Probenahmen ergibt 340.
Endpunktsbestimmung, Ursachen der Unsicherheit bei acidimetrischen und alkalimetrischen Titrationen 120.
Endpunktsverschiebung bei der Titration von Borsäure- und Mannit-Borsäurelösungen 123.
Endvergärungsgrad, Bestimmung in Bier und Würze 227.
Ephedrin, Farbreaktion 461.
Erdsäuren, Nachweis neben Titan und Zirkon 255.
Erze, uranarme, colorimetrische Bestimmung des Urans 257.
Essigsäure, Nachweis 291.
Eucalyptusöl, Dielektrizitätskonstante 78.
Extrakte, sulfitierte, Nachweis und Beurteilung 65. — Bestimmung in Kaffee 234, 235.

Fällungsschälchen, Handhabung bei chemischen Operationen 354. — Herstellung 355.
Fällungstitrationen, Reaktionsmechanismus 124.
Farbe, Bestimmung, in Bier 293; durch Analyse in den verschiedenen Spektralbereichen mit dem Colorimeter von Duboscq 334.
Farbhölzer, Untersuchung des Pulvers im Woodschen Licht 295.
Farbindikatoren, Messungen über das Verhalten in wasserfreier Ameisensäure 123.
Farbstoffe, kolloidale, Einfluß elektrischer Ladungen auf die capillare Steighöhe 274.
Farbtiefe, Bestimmung in Würze und Bier 228.
Feinheitsgrad von gemahlener Schokolade, Bestimmung 239.
Ferrocyanidlösungen, Titration mit Chromat unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren 125.
Ferro-Ion, Bestimmung in natürlichem Wasser 374, 375.
Fett, Bestimmung, in Drogen 384; in Kakaopräparaten 237.
Feuchtigkeit, Bestimmung, in Handelsfluorid 220; in viscosem Material 150.
Filterniederschläge, spektralanalytische Untersuchung 424.
Filtration kleiner Substanzmengen mittels Einsatznutsche 369.
Flüchtige Substanzen, Bestimmung des Schmelzpunktes 366.
Flüssigkeiten, Bestimmung der Kohlendioxyd- und Sauerstoffspannung in kleinen Flüssigkeitsmengen 337. — Entfernung gelöster Gase durch Vakuumsublimation 336. — Organische, Tabellen zur Bestimmung des spezifischen Gewichts 35. — Biologische, Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 360.
Flüssigkeitstropfen. Potentiometrische Titration in einem an einer ringförmigen Drahtelektrode hängenden Flüssigkeitstropfen 359.
Fluor, Bestimmung als Triphenylzinnfluorid 211; maßanalytische Bestimmung 213; in löslichen Fluoriden 214, 215; in unlöslichen Fluoriden 216; im Kryolith 215, 217; in Flußspat, Apatit und anderen Phosphatgesteinen, in Futtermitteln und Pflanzenaschen 215. — Destillation als Kieselfluorwasserstoffsäure 218.
Fluorescenzfarben, Festlegung 365.
Fluoride, lösliche, Bestimmung des Fluors 214, 215; unlösliche, Bestimmung des Fluors 216.
Flußspat, Bestimmung des Fluors 215. — Analyse 220.
Formaldehyd, Verhalten gegen Mercuriacetat 461.
Formaldoxim, Reagens auf Metalle der Eisengruppe speziell auf Mangan 278. — Herstellung 279.
Formalin, Bestimmung 304.
Formol, Nachweis im Leder 57.
Fremd-Ioneneffekt 122.
Fruchtsäfte, Bestimmung des Zuckers 141.
Fructose, Nachweis, in Zuckerlösungen 146; im Harn 146. — Bestimmung 138; polarographische Bestimmung 207. — Abänderung der Reaktionen zum Nachweis und zur Bestimmung 145.
Funkenentladung in der Spektralanalyse 419.
Furane, Fichtenspanreaktion 462.
Furfurol, Reaktion 458.
Furildioxim, Reagens auf Nickel 280.
Futtermittel, Bestimmung des Fluors 215.

Gallium, polarographische Bestimmung 205.
Gasanalyse 336, 360. — Mittels der Hochdispersions - Ultrarotspektroskopie 336. — Platiniertes Silicagel als Oxydationskatalysator 338. — Verbesserungen am Gasanalysenapparat nach Carpenter 338. — Verwendbarkeit der Bromwasserpipette 41.
Gasanalysenapparat nach Carpenter, Verbesserungen 338.
Gasanalytische Apparaturen 339.
Gasanalytische Methoden 36.
Gasdichte, Bestimmung mit der Baro-Bürette 42.
Gase, Nachweis des Gasrestes bei Äthylenoxyddurchgasungen 345. — Bestimmung, nach der trocknen Mikrogasanalysenmethode 361; des organischen Schwefels 339; von geringen Mengen Sauerstoff 343; von Blausäure 346; von Naphthalin 39; der Adsorption von Gasen aus einem Luftstrom von wechselndem Feuchtigkeitsgehalt 41. — Trocknungspipette für Gase 41. — Bromwasserpipette 41. — Permanganatpipette 41. — Mikroanalyse 336. — Entfernung gelöster Gase aus Flüssigkeiten durch Vakuumsublimation 336. — Apparat zum Auffangen von Gasen über Quecksilber mit konstanter Geschwindigkeit 337. — Beziehung zwischen dem Volumen der Atmungskammer und der Konzentration der Kohlensäure im Endgas und dem Gas, das sich als Ergebnis fortlaufender Probenahmen ergibt 340.
Gasprobenentnahme für die Orsatanalyse 336.
Gasströme, kontinuierliche, Bestimmung von Kohlensäure 340.
Gebrauchstiter, Bemerkungen über die Verwendung 401.
Gelbkreuz siehe Dichloräthylsulfid.
Gemälde, Untersuchung 376. — Pigmentuntersuchung 376. — Untersuchung der Bindemittel 377.
Gemische, binäre, gesättigter Lösungen anorganischer Salze, Bestimmung des Siedepunktes 43.
Gerbbrühe, Bestimmung, der Acidität 63; der Milchsäure in vegetabilischen Gerbbrühen 63.
Gerbereiprodukte 56.
Gerbextrakte, Nachweis, einer Sulfitierung 64, 66; von Sulfitcelluloseablauge in pflanzlichen Gerbextrakten 67, 68. — Bestimmung, des Kupfers 61; des p_H-Wertes 62; des Unlöslichen 61. — Einfluß von synthetischen Gerbstoffen auf den Nachweis von Sulfitcelluloseablauge in pflanzlichen Gerbextrakten 67.
Gerböl, Wertbemessung 58.
Gerbstoffanalyse durch Färbung von Mühlhausener Geweben bei verschiedenem p_H-Wert 61.
Gerbstoffe, Bestimmung, in Baumrinde 60; in Drogen 381. — Untersuchung 59.
Gerbstoffhaltige Lösungen, Untersuchung 59.
Gerbstofflösungen, Anwendung der p_H-Messung 62.
Gerstenkaffee, Unterscheidung von Malzkaffee 229.
Gesteine, Verwendbarkeit des Verfahrens von Russell zur Bestimmung, der Dichte 34; der Porosität 35.
Getränke, Bestimmung des Rohrzuckers 143.
Getreideauszüge, Verwendung von Selen als Katalysator bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 298.
Gewebe, pflanzliche, Bestimmung von Tannin 61. — Tierische, Untersuchung der Gase 336; tierische und pflanzliche, spektralanalytische Untersuchung 426. — Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 360.
Gewicht pulverförmiger Stoffe, Reduktion des durch Wägung in Luft ermittelten Gewichtes auf den leeren Raum 35.
Glas, Bestimmung, der Borsäure 134; des Selens 453.
Gluconsäure, Bestimmung 145.
Glucose, Bestimmung in Schokolade 238. — Einfluß der Salzsäure auf das Drehungsvermögen 142.
Glühlampen, Bestimmung des Kohlenstoffs in Wolframdrähten 137.
Glutathion, colorimetrische Bestimmung in Bierhefe 460.
Glycerin, Reaktionen 150.
Gold, colorimetrischer Nachweis 209; spektralanalytischer Nachweis 432; im Harn 424; Nachweis mit Oxychinolinabkömmlingen 436. — Bestimmung in Seleniden 449.
Goldelektroden, Herstellung zum Nachweis von Kupfer, Silber und Blei 423.

Halogene, Bestimmung 125; argentometrische Bestimmung in organischen Substanzen 308, 311; elektrolytische Bestimmung in organischen Substanzen 202.
Halogenverbindungen 457.
Halogenwasserstoffsäuren, indirekte Bestimmung nebeneinander 263.
Handelsfluornatrium, Bestimmung des Gehaltes, an Natriumfluorid 218; an Natriumcarbonat (Hydroxyd), Natriumhydrofluorid und Natriumsilicofluorid 219. — Analyse 218.
Hanfölfirnis, Dielektrizitätskonstante 79.
Harn, Nachweis der Fructose 146; spektralanalytischer Nachweis von Quecksilber und Gold 424. — Bestimmung reduzierender Zucker 53.
Harnstoff, Gehalt an Quecksilber 441.
Heilmittel, Farbenreaktionen 381.
Helium, Messung kleinster Mengen 40.
Hemicellulose, Bestimmung in Pflanzenmaterial 152.
Hexamethyldiamino-isopropyl-dijodid siehe Jodisan.
Holzsubstanz, Bestimmung in Steinholz 159.
Honig, Bestimmung der Feuchtigkeit 150; polarographische Bestimmung der Zucker 207. — Verwendbarkeit der Ninhydrinreaktion auf Aminosäuren bei der Untersuchung 139.
Hopfen, Bestimmung von Blei, Kupfer, Arsen 293; colorimetrische Bestimmung der konservierenden Wirkung 228.
Huminsäure, Bestimmung in Braunkohle 194.
Hydraulfaktoren, Schnellbestimmung in Zement und Zementrohstoffen 155.
Hydrazin, Bestimmung mit Chloramin 325.
Hydrochinon, bromacidimetrische Bestimmung 119.
Hydrosulfit ($Na_2S_2O_4$) siehe Hyposulfit.
Hypochlorite, Nachweis durch Resorufin 98.
Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$), Nachweis durch Resorufin 98.

Indikatoren, Eignung zur Bestimmung verschiedener Stoffe 123. — Verwendung von empfindlichen Indikatoren bei der mercurimetrischen Chloridtitration 124. — Verwendung der Indikatoren der Acidimetrie in der Argentometrie 124.
Indikatorexponent von reinem Poirriersblau 123.
Inulin, Bestimmung im Hinblick auf die Analyse von Kaffeesurrogaten 233.
Invertzucker, künstlicher, Nachweis 54. — Bestimmung kleiner Mengen neben Rohrzucker 55.
Iridium, colorimetrischer Nachweis 209; mit Oxychinolinabkömmlingen 436.
Isorotenon, Farbnachweis 301.

Jod, Nachweis in Schilddrüsen 383. — Volumetrische Bestimmung 122; colorimetrische Bestimmung in verdünnten Salzlösungen (Bohrwässern) 376.
Jod-Ionen, argentometrische Bestimmung mit Orsella Brillantrot oder Chromotrop als Indikator 125.
Jodisan (Hexamethyldiamino-isopropyl-dijodid), Verwendung als Reagens zur Unterscheidung von Cadmium und Zink 350.
Jod-Oleum-Lösungen, Verwendbarkeit für die gasanalytische Kohlenoxydbestimmung 38.
Jodometrische Bestimmungen, Anwendung von Komplexbildnern und von Puffersubstanzen 1.
2-Jod-1-Oxychinolin-4-sulfosäure siehe Loretin.
Jodpentoxyd-Oleum-Suspensionen für die gasanalytische Kohlenoxydbestimmung 38.
Jod-Stärke-Reaktion, Einfluß der Nitrite, Rhodanide und organischer Stoffe 127.

Käse, Untersuchung 295.
Kaffee, Nachweis von gebranntem, mit Mineralölen glasiertem Kaffee 235. — Bestimmung, der Chlorogensäure in rohem und geröstetem Kaffee 230, 231, 233; des Kaffeins 234; des Extraktes 234, 235. — Untersuchung 229.
Kaffee-Ersatzstoffe, Untersuchung 229.
Kaffeeprodukte, Analyse 233.
Kaffeesäure, Bestimmung 231.
Kaffeesurrogate, Analyse 233. — Caramelbildung 233.
Kaffein, Bestimmung in Kaffee 234. — Krystallreaktion 292.

Kakao, Bestimmung des Fettes 384; mikrochemische Bestimmung der Rohfaser 378. — Untersuchung 236.
Kakaobutter, Untersuchung 236.
Kakaomasse, Untersuchung 236.
Kakaoprodukte, Bestimmung von Fett, Wasser, Zucker, der Reibeprobe, des Schmelzpunktes, der Jodzahl, Refraktion, Asche, Alkalität und des Milchzuckers 237. — Untersuchung 236.
Kakaopulver, Untersuchung 236. — Konduktometrische Methoden zum Nachweis chemischer Präparierungen 237.
Kali, Bestimmung in sulfathaltigen Mischdüngern 314.
Kalium, spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen 432; mikrochemischer Nachweis 351. — Mikrobestimmung 355, 360; colorimetrische Bestimmung 26.
Kaliumchlorid, Bestimmung des Chlors neben Schwermetallsalzen 358.
Kaliumchloridlösungen. Farbtonänderung von mit verschiedenen Indikatoren versetzten Kaliumchloridlösungen 182.
Kaliumferrocyanid, Bestimmung mit Chloramin 322.
Kaliumhydrofluorid, technisches, Untersuchung 220.
Kaliumpermanganat, volumetrische Bestimmung 122. — Titration neben Eisen(3) 1, 2.
Kaliumsulfat, maßanalytische Bestimmung 121.
Kalk, Bestimmung von abgebundenem Zement an freiem Kalk 157; in Magnesit 158.
Kalkmörtel, Bestimmung des Gehaltes an freiem Kalk 158.
Kalk-Puzzolanmörtel, Bestimmung des Gehaltes an freiem Kalk 158.
Kalksteine, Bestimmung des Gehaltes an freiem Kalk 158.
Kastanien, Untersuchung der Gerbstofflösungen 61.
Kationen, Nachweis durch Resorufin 22. — Trennung 44. — Natriumsulfid-Trennungsgang für Kationen 46.
Kernit, Bestimmung der Gesamtborsäure 132.
Ketosen, Bestimmung in Zuckergemischen und Lebensmitteln 138.
Kieselsäure, Bestimmung, in Reinzucker 147, 148; in Portlandzementrohmehlen 156. — Untersuchungen über die Bestimmungsmöglichkeiten der in vulkanischen Tuffen enthaltenen freien kolloiden Kieselsäure 157. — Exaktheit der Bestimmung bei der chemischen Pflanzenanalyse 153.
Kleiderstoffe, spektralanalytische Untersuchung 426.
Klop siehe Chlorpikrin.
Kobalt, Farbreaktion 210. — Spektralanalytische Ermittlung 422. — Mikrochemischer Nachweis 348, 350; mit Dithizon 131; mit Oxychinolinabkömmlingen 435, 436; in Gegenwart von Nickel- oder anderen Salzen in neutraler Lösung 210. — Elektrolytische Bestimmung 208; in Nickelstählen 201. — Makroelektroanalyse 196. — Trennung von Zink, Mangan und Nickel 276.
Kobaltsalze des Handels, Nachweis und Bestimmung des Nickels 211.
Kobaltsulfat, Einfluß von Pyridin auf die Zersetzungsspannung 205.
Kohle, Bestimmung der Huminsäure 194. — Medizinische, Wertbestimmung 79. — Apparat zur Bestimmung des Wassers 369.
Kohlendioxyd, Bestimmung, der Sorptionsgeschwindigkeit an Silicagel 41; in Koksofengasen 105.
Kohlendioxydspannung, Bestimmung in kleinen Flüssigkeitsmengen 337.
Kohlenhydrate, Bestimmung 142; in Pflanzen 155. — Verhalten gegen Mercuriacetat 460.
Kohlenoxyd, Nachweis kleinster Mengen in Luft 339. — Nachweis und Registrierung von geringen Mengen, insbesondere in gereinigtem Kontaktwasserstoff 339. — Bestimmung, nach der trocknen Mikrogasanalysenmethode 362; in Koksofengasen 105. — Apparat zur Bestimmung 362. — Verwendbarkeit von Jodpentoxyd - Oleum - Suspensionen und Jod-Oleum-Lösungen für die gasanalytische Bestimmung 38.
Kohlensäure, Bestimmung, mit Thymolphthalein 123; in Luft 340; der für die Assimilation notwendigen Kohlensäure in Luft 341; in kontinuierlichen Gasströmen 340; in natürlichen Wässern, biologischen Flüssigkeiten und Geweben 360; nach der trocknen Mikrogasanalysenmethode 361. — Apparat zur Bestimmung 361. — Beziehungen

zwischen dem Volumen der Atmungskammer und der Konzentration der Kohlensäure im Endgas und dem Gas, das sich als Ergebnis fortlaufender Probenahmen ergibt 340.
Kohlensäure-Luftgemische, Bestimmung von Cyanwasserstoff 345.
Kohlenstoff, Bestimmung, in Pflanzensubstanz 154; in Wolframdrähten für Glühlampen 137; auf nassem Weg 319. — Apparatur zur Bestimmung 320.
Kohlenstoffstähle, Bestimmung von Zinn 283.
Kohlenwasserstoffe, einfache, Bestimmung nach der trocknen Mikrogasanalysenmethode 362. — Apparat zur Bestimmung 362.
Kohlepräparate, Wertbestimmung 79.
Kokereigase, Bestimmung von Cyanwasserstoff 346.
Koksofengase, Bestimmung des Stickoxyds 344. — Analyse 104. — Apparatur zur Bestimmung 107.
Kolloide, Adsorption an Metallniederschlägen 194.
Komplexbildner, Anwendung bei jodometrischen Bestimmungen 1.
Komplexverbindungen, farbige, Untersuchungen mit dem Fluorescenzmikroskop 364.
Konkremente, spektralanalytische Untersuchung 426.
Kontaktwasserstoff, Nachweis und Registrierung von geringen Mengen Kohlenoxyd 339.
Konzentrate, Bestimmung des Bors 131.
Korrosionserscheinungen im Innern von Warmwasserboilern und Rohrleitungen 464.
Kryolith, Bestimmung des Fluors 215, 217.
Krystallsysteme, Verunreinigung 81.
Kugeln, mit Gelatine verfertigte, Bestimmung des Quecksilbers 395.
Kunstessig, Untersuchung 293.
Kupfer, mikrochemischer Nachweis 349; spektralanalytischer Nachweis 432; von Silber 422; von Antimon 422, 430; in Platin 422; als Kupfersalzperle 192; mit 2,3-Diaminophenazin 279; mit Dithizon 129, 130; neben Gold 130; mit Oxychinolinabkömmlingen 435, 436; kleiner Mengen mit β-Naphthol 279. — Tüpfelreaktion 23; neben Quecksilber, Cadmium, Blei, Eisen und Uran 25. — Elektrolytische Bestimmung 208; Bestimmung, neben viel Blei, Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zinn, Arsen, Antimon und Aluminium 130; kleiner Mengen von Blei 130; in Gerbextrakten 61; in Hopfen 293; polarographische Bestimmung in der Leber 205. — Trennung, von Arsen und Selen 200; von Rhodium 210; von Nickel 196; von Blei in Bordeaux-Bleiarsenat-Mischungen 196. — Makroelektroanalyse 196. — Mikroelektroanalyse 354.
Kupferdrähte, Gehalt an Quecksilber 441.
Kupfergruppe, Trennung 276.
Kupferoxyd, Reduktion mit Wasserstoff 40. — Pulverförmiges, Adsorptionsvermögen 35.
Kupfersalzperlen 192.

Labcasein, Untersuchung 297.
Lactose, Bestimmung, in Milchschokolade 238. — Errechnung aus den Polarisationswerten bei Gegenwart von Saccharose 224.
Lävulosin, Bestimmung im Hinblick auf die Analyse von Kaffeesurrogaten 233.
Lanolin, Trennung von Quecksilberamidochlorid 389.
Lavendelöl, Dielektrizitätskonstante 78.
Lebensmittel, colorimetrische Bestimmung reduzierender Zucker 52; Bestimmung der Ketosen 138.
Leber, polarographische Bestimmung des Kupfers 205.
Lecithinpräparate, tierische und pflanzliche, Unterscheidung 463.
Leder, Nachweis von Formol 57. — Bestimmung von Asche und Auswaschbarem in vegetabilisch gegerbtem Leder 56.
Lederfettungsmittel, Wertbemessung 58.
Legierungen, kupferreiche, Bestimmung kleiner Mengen von Blei 198; elektrolytische Bestimmung des Wismuts 200. — Elektrographische Untersuchung 194.
Leitfähigkeit, elektrische, Beziehung zu Aschegehalt bei Zuckersirupen und Melassen 150.
Lignin, Bestimmung in Pflanzenmaterial 152.
Liköre, Bestimmung des Zuckers 141.

Lithium, spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen 431, 432.
Lösungen der Zuckerfabrikation, Bestimmung der Trübung 149; gesättigte anorganischer Salze, Bestimmung des Siedepunktes 43. — Gefärbte, acidimetrische Titration 118. — Gerbstoffhaltige, Untersuchung 59. — Organische, physikalisch-chemische Analysenmethode durch Messung der Dielektrizitätskonstante 334. — Anorganische, Tabellen zur Bestimmung des spezifischen Gewichts 35. — Nichtwäßrige, Verfolgung chemischer Vorgänge 333. — Neutralisieren mit Calciumcarbonat 277.
Loretin (2-Jod-1-Oxychinolin-4-sulfosäure), Verwendung als mikroqualitatives Reagens 347.
Lost siehe Dichloräthylsulfid.
Luft, Nachweis kleinster Mengen Kohlenoxyd 339. — Bestimmung, der Kohlensäure 340; der für die Assimilation notwendigen Kohlensäure 341; von Pyridin 345; des Cyanwasserstoffs 345; des Quecksilberdampfes 442; des Schwefeldioxyds bei großen Verdünnungen 36; in Acetylen 40; in hochprozentigem Acetylen 345. — Bau und Wirkungsweise eines vollautomatischen Apparats zur quantitativen Bestimmung von Luft an Schwefeldioxyd 36.
Luft-Kohlensäuregemische, Bestimmung von Cyanwasserstoff 345.
Lufträume, Bestimmung des Äthylenoxyds nach der Vergasung 461.

Magnesia, Bestimmung in Phosphatgesteinen 135.
Magnesit, Mikroreaktion 347. — Nachweis von Magnesium und Calcium nebeneinander 348. — Kaustisch gebrannter, Untersuchung und mechanische Prüfung 158.
Magnesium mikrochemischer Nachweis 348; neben Calcium im Magnesit 348. — Reaktion 279. — Polarographische Bestimmung 205; gewichtsanalytische Bestimmung, als $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\,H_2O$ 241; als $Mg(NH_4) \cdot AsO_4 \cdot 6\,H_2O$ 241, 243, 245; neben Calcium 244; in Portlandzementrohmehlen 156; in Uraniniten 370.
Magnesiumborat, Bestimmung der Borsäure 132.
Magnesiumcarbonat, Mikroreaktion mit Loretin 347. — Mikrochemischer Nachweis von Calciumcarbonat 347, 348.
Magnesiumsalze, Prüfung auf Schwermetalle 277.
Magneson, Reagens auf Magnesium 279.
Maispflanzen, Bestimmung des anorganischen Stickstoffs 298.
Malzkaffee, Bestimmung der Blattkeimlänge 229. — Unterscheidung von Gerstenkaffee 229. — Fälschung 229.
Malzkaffeefälschungen 229.
Mandeln, Bestimmung des Fettes 384.
Mandelsäure, Nachweis 460.
Mangan, mikrochemischer Nachweis 348, 350; spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen 431, 432; mit Oxychinolinabkömmlingen 436. — Reaktion mit Formaldoxim 278. — Elektrolytische Bestimmung 208; quantitative Bestimmung mit Anthranilsäure 385. — Trennung von Zink, Nickel und Kobalt 276.
Mangansalze, Einfluß auf acidimetrische Titrationen bei Gegenwart von Methylorange 120.
Mannit, Reaktionen 150.
Mannit-Borsäurelösungen, Endpunktsverschiebung bei der Titration 123.
Mannose, Bestimmung 140.
Maßanalyse 118. — Anwendung von Chloramin 321. — Potentiometrische, Anwendung des potentialbildenden Systems Metall/Metall-Anion 173.
Material, viscoses, Bestimmung der Feuchtigkeit 150.
Mediumeffekt der Lösung eines Elektrolyten in Gegenwart neutraler dissoziierbarer Verbindungen 121.
Meerwasser, Mikrobestimmung des Calciums 374.
Melasse, Verwendung als Grundlösung zum Studium der Adsorption in der Zuckerfabrikation 149. — Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Aschegehalt 150.
Mellissenöl, Dielektrizitätskonstante 77.
Mercaptan, Reaktion 458, 459.
Mercurichlorid, Titration mit Silbernitrat 124.
Mercurimetrische Methoden 358.
Mercurisalze, potentiometrische Bestimmung 109.

Mercurojodat, Löslichkeit in Wasser 33.
Mercuronitrat, Krystallfällungen 349.
Mercurosalze, potentiometrische Bestimmung 188.
Messing, Bestimmung des Zinns 287.
Metalle, mikrochemische Bestimmung durch Überführung in Sulfate 354; quantitative Bestimmung mit Anthranilsäure 385. — Elektrographische Untersuchung 194. — Hochschmelzende, Verwendung des Dauerbogens zur Spurensuche 423. — Abscheidungspotentiale 204. — Einfluß auf die Abscheidungspotentiale 205. — Sichtbarmachung abgefeilter Prägungen 79. — Persäure gebende, Reaktion 346. — Metalle der Kupfergruppe, Trennung 276.
Metall/Metall-Anion, Anwendung des potentialbildenden Systems für die potentiometrische Maßanalyse 173.
Metallniederschläge, Adsorption von Kolloiden 194.
Metallproben, Nachweis von Arsen und Tellur 428.
Methan, Bestimmung in Koksofengasen 106.
Methylamin, geeigneter Indikator zur Titration 124.
Midcontinent-Petroleum, Abscheidung und Bestimmung von Cyclohexan 346.
Mikroacidimetrische Studien 357, 358.
Mikroanalyse 346.
Mikrobürette, hahnlose, für kleine Flüssigkeitsmengen 359.
Mikrocolorimeter 370.
Mikro-Doppelchinhydronelektrode zur p_H-Bestimmung in einem Flüssigkeitstropfen 366.
Mikroextraktionsapparate 368, 377. — Zur Trennung des Pigments vom Bindemittel bei der Untersuchung von Bildern 377.
Mikrofilterplatte, Verwendung bei mikrochemischen Arbeiten 355.
Mikrosublimation 367.
Mikrowaage, elektromagnetische, Gebrauch bei Rückstandsbestimmungen und Elektrolysen 354.
Milch, Bestimmung reduzierender Zucker 53. — Klärung für die Zuckerbestimmung 138.
Milchsäure, Nachweis 460. — Bestimmung in vegetabilischen Gerbbrühen 63.
Milchschokolade, Bestimmung, des Milchzuckers 237; von Lactose und Saccharose 238. — Untersuchung 236.
Milchzucker, Bestimmung, in Kakaopräparaten 237; in Milchschokolade 238.
Mineralanalyse (Mikroanalyse) 370.
Mineralien, Nachweis des Tantals 253. — Qualitative und quantitative Untersuchung 422.
Mineralwässer, elektrocapillares Verhalten 275.
Mischdünger, sulfathaltige, Bestimmung des Kalis 314.
Mischungsverhältnis, Bestimmung in Beton und Mörtel 160.
Mörtel, Bestimmung des Mischungsverhältnisses 160. — Verhalten bei hohen Außentemperaturen 160.
Mörtelmaterialien 155.
Molekulargewichtsapparat, Abänderung 369.
Molybdän, Reaktion 279. — Mikrochemischer Nachweis 348; mit Oxychinolinabkömmlingen 435, 436. — Elektrolytische Bestimmung 208.
α-Monoglycerinphosphorsäure, Bestimmung neben β-Isomeren 461.
Muskatnuß, Bestimmung des Fettes 384.
Myrobalanen, Untersuchung der Gerbstofflösungen 61.

Nachweisempfindlichkeit der Spektralanalyse 429.
Nahrungsmittel, Bestimmung, des Äthylenoxyds nach der Vergasung 461; des Rohrzuckers 143.
Naphthalin, Bestimmung in Gasen 39.
Natrium, mikrochemischer Nachweis 351; spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen 432.
Natriumborat, Bestimmung der Borsäure 132.
Natriumcarbonat, Bestimmung im Handelsfluorid 220.
Natriumchloridlösungen. Farbtonänderung von mit verschiedenen Indikatoren versetzten Natriumchloridlösungen 175.
Natriumdihydroxyltartratosazon, Reagens auf Calcium 279.
Natriumfluorid, Bestimmung im Handelsfluorid 220.
Natriumhydrofluorid, Bestimmung im Handelsfluorid 219. — Technisches, Untersuchung 220.

Natriumhyposulfit, Anwendung in der analytischen Chemie 285.
Natriumphosphat, geeigneter Indikator zur Titration 124.
Natriumsilicofluorid, Bestimmung im Handelsfluorid 219, 220.
Natriumsulfat, maßanalytische Bestimmung 121.
Natriumthiosulfat, Titration mit Cuprisalzlösungen 126; jodometrische Bestimmung mit Benzidinacetat als Indikator 126.
Naturgas, Analyse 346.
Nelkenöl, Dielektrizitätskonstante 78.
Neutralisationskurven 120.
Nichtwäßrige Lösungen, Verfolgung chemischer Vorgänge 333.
Nichtzuckerstoffe, optisch aktive, Bestimmung 145.
Nickel, mikrochemischer Nachweis 348; Nachweis, kleinster Mengen 280; mit Oxychinolinabkömmlingen 435, 436. — Nachweis und Bestimmung in Kobaltsalzen des Handels 211. — Elektrolytische Bestimmung 208; potentiometrische Bestimmung 270; acidimetrische Mikrobestimmung 358; Bestimmung in Nickelstählen 201. — Trennung, von Zink, Mangan und Kobalt 276; von Kupfer 196; von Eisen 201. — Makroelektroanalyse 196. — Struktur von elektrolytisch abgeschiedenem Nickel 194.
Nickelchlorid, Einfluß von Pyridin auf die Zersetzungsspannung 205.
Nickelstähle, Bestimmung des Nickels 201.
Nickelsulfat, Einfluß von Pyridin auf die Zersetzungsspannung 205.
Niederschläge, Abfiltrieren 307.
Niederschlagvolumen, Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung des Unlöslichen in Gerbextrakten 61.
Niob, Nachweis, kleiner Mengen 252, 254; neben Titan 255. — Polarographische Bestimmung 205. — Elektrolytische Trennung von Tantal 202. — Verwendung als Kathodenmaterial in der Elektroanalyse 194.
Nitrate, Nachweis, durch Bildung von Resorufin, Orcirufin und Indophenolen 17; neben Nitriten 19. — Polarographische Bestimmung 206; Bestimmung in Reinzucker 147. — Titration 446.
Nitratstickstoff, Bestimmung kleiner Mengen 446; in Düngesalzen 299.
Nitrite, Nachweis, durch Bildung von Resorufin, Orcirufin und Indophenolen 17; neben Nitraten 19; mit Magdalarot 99; kleiner Mengen in mineralsaurer Lösung mit Indigosolen 443. — Bestimmung 445; titrimetrische Bestimmung 444; polarographische Bestimmung 206; Bestimmung in Reinzucker 147. — Reagens zum Nachweis 443. — Untersuchung mit dem Trommsdorffschen Reagens 443. — Einfluß auf die Jod-Stärke-Reaktion 127.
Nitrobenzol, Nachweis durch Resorufinbildung 21.
Nitrobrucichinonhydrat, Reagens auf Zinn 279.
Nitrochloroform siehe Chlorpikrin.
Nitrosylschwefelsäure, Nachweis durch Bildung von Resorufin, Orcirufin und Indophenolen 17, 20.
Nußschokolade, Untersuchung 237.
Nutzwasser, stufenphotometrische Bestimmung der Salpetersäure 371.

Öle, fette, Nachweis in Bindemitteln bei der Untersuchung von Bildern 377. — Ätherische Öle der süßen Pomeranzen und Citronen, Untersuchung 302. — Ätherische Öle, Untersuchung 77. — Verhalten im ultravioletten Licht 77. — Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution und deren Bestandteilen 77. — Fette Öle, dielektrische Eigenschaften 79.
Olefine, Bestimmung in Koksofengasen 105.
Oleum-Jod-Lösungen, Verwendbarkeit für die gasanalytische Kohlenoxydbestimmung 38.
Oleum - Jodpentoxyd - Suspensionen, Verwendbarkeit für die gasanalytische Kohlenoxydbestimmung 38.
Orangeaden, Bestimmung des Zuckers 141.
Organe, tierische, spektralanalytische Untersuchung 424.
Organische Reagenzien in der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe 278.
Organische Stoffe, Einfluß auf die Jod-Stärke-Reaktion 127.
Organische Substanzen, Bestimmung, von Quecksilber und Halogenen 202; von Arsen 203; argentometrische Halbmikro-Bestimmung von Chlor und Brom 308.

Organische Verbindungen, Nachweis 460.
Organotherapeutische Präparate in den Arzneibüchern und ihre Untersuchungsmethoden 383.
Orsella Brillantrot, Verwendung zur Bestimmung von Halogenen 125.
Osmium, Nachweis mit Oxychinolinabkömmlingen 436.
p-Oxybenzoesäure, Krystallreaktionen 292.
p-Oxybenzoesäureester, Bestimmung in Schmelzkäse 295.
o-Oxychinolin, Nachweis im Chinosol 291.
Oxychinolinabkömmlinge, Verwendung als Reagenzien 433.
Oxydationskatalysator, Verwendung von platiniertem Silicagel in der Gasanalyse 338.
Oxymethylfurfurol, Bestimmung neben Furfurol 234.
Oxysäuren, Verhalten gegen Mercuriacetat 460.
Ozon, Bestimmung geringer Mengen 343. — Einfluß von Borsäure und von Pufferlösungen bei der jodometrischen Bestimmung von Ozon 343.

Palladium, Nachweis mit Oxychinolinabkömmlingen 435; colorimetrischer Nachweis 209; neben anderen Platinmetallen 209. — Spektralanalytische Ermittlung 422.
Palmkerne, Bestimmung des Fettes 384.
Pantosept, Verwendung zur Unterscheidung von Arsen- und Antimonflecken 280.
Papierfabrikation, Titrationseinrichtung zur Bestimmung der freien Säure in Abwässern 127.
Pastillen, Bestimmung von Quecksilber(2)-chlorid, Quecksilbercyanid und Quecksilberoxycyanid 394.
Pentosane, volumetrische Bestimmung 142.
Pentose, volumetrische Bestimmung 142.
Pepton, Einfluß auf die Abscheidungspotentiale von Metallen 205.
Percain, Farbreaktion 381.
Perchlorsäurelösungen, wäßrige, Messung der Acidität 118.
Permanganatpipette, Verwendbarkeit in der Gasanalyse 41.
Persulfate, Nachweis 278.
Petroleum, Abscheidung und Bestimmung von Cyclohexan 346.
Petroleumdestillate, Bestimmung der Alkylsulfide 459.
Pfefferminzöl, Dielektrizitätskonstante 77.
Pfirsichöl, Dielektrizitätskonstante 79.
Pflanzenanalyse, Bestimmung, des Kohlenstoffs 154; der Kohlenhydrate 155. — Exaktheit der Bestimmung der Kieselsäure 153.
Pflanzenasche, Bestimmung des Fluors 215; mikrocolorimetrische Bestimmung des Eisens 378. — Mikrochemische Prüfung 353.
Pflanzenbestandteile, Bestimmung des Rotenons 300.
Pflanzenmaterial, Nachweis von Zink 348. — Analyse 151.
Pflanzensäfte, Klärung für die Zuckerbestimmung 138.
Pflanzensubstanz, Bestimmung des Kohlenstoffs 154.
Pflanzliche Gerbextrakte, Nachweis von Sulfitcelluloseablauge 67. — Einfluß synthetischer Gerbstoffe auf den Nachweis von Sulfitcelluloseablauge in pflanzlichen Gerbstoffextrakten 67, 68.
Pflanzliche Gewebe, spektralanalytische Untersuchung 426.
Pflanzliche Präparate, spektralanalytische Untersuchung 424.
Pharmazeutische Präparate, Farbenreaktionen 379.
Phenacetin, Farbreaktion 462.
Phenol, Nachweis durch Resorufinbildung 21. — Bestimmung 1, 3.
Phenyldithiobiazolonsulfhydrat, Reagens zum Nachweis von Wismut 412. — Herstellung 413.
Phosphatgesteine, Bestimmung, des Fluors 215; der Magnesia 135.
Phosphor, Nachweis in Bindemitteln bei der Untersuchung von Bildern 377. — Stufenphotometrische Bestimmung in Wasser 373.
Phosphorite, Bestimmung, des Eisens 183; des Kaliums 28.
Phosphorsäure, Bestimmung in Reinzucker 147, 148. — Trennung von Calciumfluorid 222. — Gehalt an Quecksilber 441.
p_H-Wert, Bestimmung bei höheren Temperaturen 175. — Messung, an Gerbstofflösungen 62; von Gerbextrakten 62.

Pigment, Untersuchung 376. — Mikroextraktionsapparat zur Trennung des Pigments vom Bindemittel bei der Untersuchung von Bildern 377.
Piperazon, Reaktion 291.
Plasmochin, Farbreaktion 381.
Platin, spektralanalytische Ermittlung der Verunreinigungen (Kupfer, Blei) 422. — Colorimetrischer Nachweis 209. — Bestimmung geringer Mengen 204.
Platinmetalle, Nachweis von Palladium 209. — Bestimmung in Seleniden 449. — Analyse 210.
Poirriersblau, Indikatorexponent 123.
Polarographische Methode 203.
Pomeranzen, Bestimmung der ätherischen Öle 302.
Porosität von Gesteinen, Ermittlung 35.
Portlandzement, Bewertung nach Korngröße 155.
Portlandzementrohmehle, Bestimmung, der Kieselsäure 156; des Eisens 156; von Aluminium 156; von Calcium 156; von Magnesium 156; der Schwefelsäure 157.
Prägungen. Sichtbarmachung abgefeilter Prägungen bei Metallen 79.
Präparate, pflanzliche, spektralanalytische Untersuchung 424. — Pharmazeutische, Farbenreaktionen 379. — Organotherapeutische, Untersuchung 383.
Pralinen, Untersuchung 237.
Produkte der Zuckersiedereien, titrimetrische Bestimmung der Chloride 148.
Proteine, Bestimmung, des Stickstoffs 77; in Pflanzenmaterial 152. — Polarographische Untersuchung 207.
Proteinstickstoff, Bestimmung in Reinzucker 147.
Prusso-ammoniak-natrium, Reagens auf Thiocarbonylverbindungen 458.
Pufferlösungen, Einfluß auf die jodometrische Bestimmung von Ozon 343.
Puffersubstanzen, Anwendung bei jodometrischen Bestimmungen 1.
Pyrexglas, Verwendung in der gravimetrischen Mikroanalyse 369.
Pyridin, Bestimmung kleiner Mengen in Luft 345. — Geeigneter Indikator zur Titration 124. — Einfluß auf die Zersetzungsspannung von Zinkverbindungen, Nickelsalzen und Kobaltsulfat 205.
Pyrrole, Fichtenspanreaktion 462.
Quebracho, Untersuchung der Gerbstofflösungen 61.
Quebrachoextrakte, Nachweis von Sulfitcelluloseextrakten 64.
Quecksilber, Nachweis, mit 2,3-Diaminophenazin 279; mit Dithizon 129, 131; mit Oxychinolinabkömmlingen 435, 436; spektralanalytischer Nachweis 432; im Harn 424. — Elektrolytische Bestimmung 208; volumetrische Bestimmung 438; mikrometrische Bestimmung kleiner Mengen 439; gravimetrische und volumetrische Bestimmung 30; kleiner Mengen in Gegenwart organischer und anorganischer Verbindungen 436; von Blei 130; in Seleniden 449; in arzneilichen Quecksilberpräparaten 388; in organischen Quecksilberverbindungen 393; in Salben und Suspensionen 394; in mit Gelatine verfertigten Kugeln und Zäpfchen 395; in Streupulvern 396; elektrolytische Bestimmung in organischen Substanzen 202; potentiometrische Bestimmung, in löslichen Mercurisalzen 109; in Mercurijodid 109. — Trennung, von Wismut 391; von Salbenbestandteilen 389. — Löslichkeit von Mercurojodat in Wasser 33. — Verhalten von Quecksilberhalogeniden bei anodischer Oxydation 202. — Makroelektroanalyse 196.
Quecksilberamidochlorid, Bestimmung, in arzneilichen Präparaten 389, 396; in Streupulvern 396.
Quecksilber(1)-chlorid, Bestimmung neben Pflanzenstoffen, Harzen, Fettkörpern 396.
Quecksilber(2)-chlorid, Mikroreaktion 347. — Bestimmung, in arzneilichen Präparaten 389; in Pastillen 394; in Streupulvern 396.
Quecksilbercyanid, Bestimmung in Pastillen 394.
Quecksilberdampf, Bestimmung 441; in Luft 442.
Quecksilber-Ion, maßanalytische Bestimmung 330. — Trennungsreaktion 328.
Quecksilberoxycyanid, Bestimmung in Pastillen 394.
Quecksilberoxyd, Bestimmung, in arzneilichen Präparaten 389, 396; in Salben 394; in Streupulvern 396.

Quecksilberpräparate, arzneiliche, Bestimmung des Quecksilbers 388. — Zerstörung der organischen Substanz 390.
Quecksilber(2)-sulfat, maßanalytische Bestimmung 392.
Quecksilberverbindungen, Bestimmung neben Pflanzenstoffen, Harzen, Fettkörpern 396; organische, Bestimmung des Quecksilbers 393.

Raffinose, Bestimmung 145.
Raumänderung, Bestimmung in Sorelzement 159.
Reagenzien, organische, in der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe 278.
Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Absorptionsmittel der technischen Gasanalyse gegenüber Sauerstoff 37.
Reaktionsmechanismus von Fällungstitrationen 124.
Reduktaseprobe, Anwendung auf die Untersuchung von Labcasein 297.
Reinzucker, Bestimmung, der Verunreinigungen 147; des Stickstoffs 147; des Proteinstickstoffs 147; des Stickstoffs der Aminosäuren 147; der Nitrate 147; der Nitrite 147; der Phosphorsäure 147, 148; der Kieselsäure 147, 148; der Chloride 148.
Resorufin, Reagens zum Nachweis von Kationen 22.
Reversionsprodukte, Einfluß auf die Saccharosebestimmung in Rohrzucker 144.
Rhabarber, Untersuchung im Woodschen Licht 294.
Rhenium, mikrochemischer Nachweis 350.
Rhizoma Curcuma, Verhalten im Woodschen Licht 295.
Rhodanid, Bestimmung mit Chloramin 323. — Einfluß auf die Jod-Stärke-Reaktion 127.
Rhodium, Trennung von Kupfer 210.
Ricinusöl, Dielektrizitätskonstante 79.
Rinde, Bestimmung des Gerbstoffs 60.
Rohborax, Bestimmung der Gesamtborsäure 132.
Rohfaser, mikrochemische Bestimmung 378.
Rohrleitungen, Korrosionserscheinungen 464.
Rohrzucker, Bestimmung in Nahrungsmitteln, Zuckerwerk, Drogen und Getränken 143. — Einfluß von Reversionsprodukten und Aminoverbindungen auf die Saccharosebestimmung 144.
Rohzucker, konduktometrische Bestimmung der Affinierbarkeit 149. — Beurteilung 149.
Rotbuchenholz, chemischer Aufbau 240.
Rotenon, Farbennachweis 301. — Bestimmung, der Reinheit 301; in Pflanzenbestandteilen 300; colorimetrische Bestimmung 302.
Rotenonhydrochlorid, Farbnachweis 301.
Rubidium, mikrochemischer Nachweis 351; spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen 432.
Rückstand, unlöslicher, Bestimmung in Handelsfluorid 220.
Rückstandsbestimmungen, Gebrauch der elektromagnetischen Mikrowaage 354.
Ruthenium, Nachweis mit Oxychinolinabkömmlingen 436.

Saccharin, Krystallreaktion 292.
Saccharose, Bestimmung 138; mit Hilfe der Saccharase (Invertase) 143; durch doppelte Polarisation 143; in Zuckerrohrsäften 143; im Bier 226; in Schokolade 238; in Milchschokolade 238. — Errechnung aus den Polarisationswerten bei Gegenwart von Lactose 224. — Einfluß von Reversionsprodukten und Aminoverbindungen auf die Saccharosebestimmung in Rohrzucker 144. — Apparat zur Bestimmung des Volumgewichts 144.
Säfte der Zuckerfabrikation, Bestimmung der Trübung 149. — Untersuchung 141.
Sämereien, internationale Regeln für die Untersuchung 151.
Säuren, Mikrotitration mit Basen 356. — Grundlagen der titrimetrischen Bestimmung in beliebigen Lösungsmitteln 120. — Flüchtige, Unterschiede bei Verwendung von Dampf oder Äther zur Extraktion aus bakteriologischen Medien 292. — Automatische Titrationseinrichtung zur Bestimmung der freien Säure in Abwässern, insbesondere für die Papierfabrikation 127.
Safran, Untersuchung im Woodschen Licht 294.
Salben, Bestimmung von Quecksilber 394.

Salbenbestandteile, Trennung von Quecksilberamidochlorid 389.
Salicylaldehyd, Reaktion 458.
Salicylsäure, jodometrische Bestimmung 5; in Schmelzkäse 295.
Salpetersäure, Nachweis als Fuchsin 49. — Stufenphotometrische Bestimmung kleiner Mengen in Trink- und Nutzwasser 371. — Gehalt an Quecksilber 441. — Einfluß auf die Eisenbestimmung mit Kaliumpermanganat 183.
Salpetrige Säure, stufenphotometrische Bestimmung kleiner Mengen in Wasser 371, 372.
Salze, anorganische, Bestimmung des Siedepunktes gesättigter Lösungen 43.
Salzlösungen, colorimetrische Bestimmung des Jods 376.
Salzsäure, Gehalt an Quecksilber 441.
Sandelholzöl, Dielektrizitätskonstante 78.
Sauerstoff, Bestimmung, mit Hilfe der Jodtitration und Methylenblau als Indikator 122; in Koksofengasen 105; eines geringen Gehaltes in Gasen 343; nach der trocknen Mikrogasanalysenmethode 361, 362. — Apparat zur Bestimmung 361. — Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Absorptionsmittel der technischen Gasanalyse gegenüber Sauerstoff 37.
Sauerstoffspannung, Bestimmung in kleinen Flüssigkeitsmengen 337.
Schaumhaltigkeit von Bier, Einfluß der in Preßluft enthaltenen Mengen Schmieröl 227.
Schaummessung, Bestimmung im Bier 226.
Schilddrüsen, Nachweis von Jod 383.
Schmelzkäse, Bestimmung von Salicylsäure, p-Oxybenzoesäureestern, Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure 295. — Analyse 296.
Schmelzpunkt von Kryställchen flüchtiger Substanzen, Bestimmung 366. — Apparat zur Mikrobestimmung 367.
Schnellwaage für Dichtebestimmungen 35.
Schokolade, mikrochemische Bestimmung der Rohfaser 378; Bestimmung, der Zuckerarten in glucosehaltiger Schokolade 238; des Feinheitsgrades von gemahlener Schokolade mit Hilfe von mikroskopischen und Geschmacksprüfungsmethoden 239. — Untersuchung 236.
Schwefel, Nachweis in Bindemitteln bei der Untersuchung von Bildern 377. — Bestimmung, in organischen Substanzen 203; in Uraniniten 370; organischer, Bestimmung in Gasen 339.
Schwefeldioxyd, Bestimmung in Luft bei großen Verdünnungen 36. — Bau und Wirkungsweise eines vollautomatischen Apparats zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes von Luft an Schwefeldioxyd 36.
Schwefelkohlenstoff, Reaktion 458. — Bestimmung, kleiner Mengen 459; mit Chloramin 326. — Beschleunigung der Reaktion mit Plumbit 291.
Schwefelsäure, Nachweis von Stickoxyden 278. — Bestimmung in Portlandzementrohmehlen 157. — Wäßrige, Messung der Acidität 118. — Einstellung einer 0,1 n-Schwefelsäurelösung 120. — Gehalt an Quecksilber 441.
Schwefelverbindungen 457. — Farbreaktion löslicher organischer Schwefelverbindungen 457.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung in Koksofengasen 106. — Gehalt an Quecksilber 441.
Schwefelwasserstoff-Fällung, Einfluß von Ammonchlorid 276.
Selen, Bestimmung, in Seleniten 447; in Seleniden 449; im Glas 453. — Trennung, von Kupfer und Arsen 200; von Metallen 448; von Tellur 450, 455, 456. — Abtrennung durch Destillation mit Salzsäure 450. — Selenverluste beim Eindampfen von seleniger Säure und Seleniten mit Salpetersäure, bezw. Salzsäure 454.
Selenide, Bestimmung, des Selens 449; des Quecksilbers 449; von Gold und Platinmetallen 449; von Wismut 450; von Blei 450.
Selenige Säure, Selenverluste beim Eindampfen mit Salpetersäure, bezw. Salzsäure 454.
Selenite, Bestimmung des Selens 447. — Selenverluste beim Eindampfen mit Salpetersäure, bezw. Salzsäure 455.
Senfgas siehe Dichloräthylsulfid.
Senfsamen, Bestimmung des Fettes 384.
Sesamöl, Dielektrizitätskonstante 79.

Siedepunkt gesättigter Lösungen anorganischer Salze, sowie von binären Gemischen derselben, Bestimmung 43. — Bei wechselnden Drucken, graphische Methode zur Vorausbestimmung 334.
Silber, Ermittlung in Kupfer 422. — Mikrochemischer Nachweis 277, 348, 353; spektralanalytischer Nachweis 432; Nachweis, mit Oxychinolinabkömmlingen 435, 436; mit Dithizon 129, 131. — Elektrolytische Bestimmung 208; Bestimmung von Blei 130. — Makroelektroanalyse 196.
Silberbromid, Löslichkeit in Kaliumrhodanidlösung 277.
Silberchlorid, Löslichkeit in Kaliumrhodanidlösung 277.
Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichselektroden 193.
Silicagel, Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit von Ammoniak, Kohlendioxyd und Äthylen 41. — Platiniertes, als Oxydationskatalysator in der Gasanalyse 338.
Silicate, Bestimmung des Bors 133.
Sirup, Bestimmung, der Feuchtigkeit 150; reduzierender Zucker 53.
Sojabohnen, Bestimmung des Fettes 384.
Sonnenblumenöl, Dielektrizitätskonstante 79.
Sorbose, polarographische Bestimmung 207.
Sorelzement, Untersuchung und mechanische Prüfung 158. — Bestimmung der Raumänderung und Zugfestigkeit 159.
Sorptionsgeschwindigkeit von Ammoniak, Kohlendioxyd und Äthylen an Silicagel, Bestimmung 41.
Speichel, Einfluß auf die Jod-Stärke-Reaktion 127.
Spektralanalyse 418. — Dauerbogen zur Spurensuche hochschmelzender Metalle 423. — Elektrolytische Anreicherung 427. — Empfindlichkeit 429. — Nachweisempfindlichkeit 429. — Absolutempfindlichkeit 429.
Spektralkohle, Reinigung 423.
Sperrschichtzelle, Anwendung in der photoelektrischen Colorimetrie 334.
Spezifisches Gewicht 34. — Bestimmung nach der Schwebemethode 35. — Verwendbarkeit des Verfahrens von Russell zur Bestimmung der Dichte von Gesteinen 34. — Waage zur schnellen und einfachen Bestimmung 34. — Schnellwaage für Dichtebestimmungen 35.
Spirituosen, Untersuchung 141.
Spritessig, Bestimmung, der Jodzahl (des Jodindex) 294. — Untersuchung 293.
Stärke, 151. — Polarimetrische Bestimmung in Stärkeprodukten 151.
Stärkeprodukte, Analyse 151. — Bestimmung, der Asche 151; der Stärke 151.
Stahl, Bestimmung, des Zinns 280, 283, 288; des Zirkons 289; des Titans in Zirkon enthaltenden Stählen 290.
Stammwürze, Bestimmung in Bier 227.
Steinholz, Untersuchung und mechanische Prüfung 158. — Bestimmung, der Holzsubstanz 159; des Chlors 159.
Stickoxyde, Nachweis in Schwefelsäure 278. — Bestimmung in Koksofengasen 344.
Stickstoff, Bestimmung 298; in Düngesalzen 299; in Proteinen 77; in Reinzucker 147; colorimetrische Bestimmung für Reihenuntersuchungen 7; in Casein 15; anorganischer Stickstoff, Bestimmung in Maispflanzen nach der Preßsaftmethode 298. — Verwendung von Selen bei der Bestimmung nach Kjeldahl 298.
Stickstoffverbindungen 443.
Stoffe, anorganische, organische Reagenzien in der qualitativen Analyse 278. — Feste, Apparat zur Bestimmung des Wassers 369.
Stoffmengen, polarographische Bestimmung kleiner Mengen 204.
Streupulver, Bestimmung von Quecksilberverbindungen 396.
Strontium, spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen 431, 432.
Strontiumcarbonat, Mikroreaktion 347.
Sublimat siehe Quecksilberchlorid.
Substanzen, flüchtige, Bestimmung des Schmelzpunktes 366; organische, argentometrische Halbmikrobestimmung von Chlor und Brom 308. — Anorganische, Mikroanalyse 346. — Einsatznutsche zur Filtration kleiner Mengen 369. — Apparat zum Umkrystallisieren aus Äther 369.

Sulfate, volumetrische Bestimmung, mit Benzidin 121; in Handelsfluorid 220.
Sulfatlösungen, neutrale, Fehler bei der Titration mit Bariumchlorid 120.
Sulfitcelluloseablauge, Nachweis in pflanzlichen Gerbextrakten 67, 68.
Sulfitcelluloseextrakte, Reaktion 64. — Nachweis in Quebrachoextrakten 64.
Sulfite, Nachweis in Gerbextrakten 64, 66.
Sulfitierte Extrakte, Nachweis und Beurteilung 65.
Sulfitierung von Gerbextrakten, Nachweis 64, 66.
Sulfosalicylsäure, Bestimmung 460.
Sulfoxylate, Nachweis durch Resorufin 98.
Suspensionen, Bestimmung von Quecksilber 394.
Systeme, feste, Verunreinigung 81.

Tannin, colorimetrische Bestimmung 60; in pflanzlichen Geweben 61.
Tantal, Nachweis, kleiner Mengen 252; neben Titan 255. — Polarographische Bestimmung 205. — Elektrolytische Trennung von Niob 202. — Verwendung als Kathodenmaterial in der Elektroanalyse 194.
Tellur, spektralanalytischer Nachweis, geringer Mengen 431; in Blei und Wismut 431; in Metallproben 428. — Trennung von Selen 450, 455, 456.
Tephrosin, Farbnachweis 301.
Terpentinöl, Dielektrizitätskonstante 78.
1, 2, 5, 8-Tetrahydroxyanthrachinon, Reagens auf Aluminium, Magnesium und Beryllium 279.
Thallichlorid, Titration mit Silbernitrat 124.
Thallium, spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen 431.
Theobromin, Bestimmung 237; in Diuretin 238. — Krystallreaktion 292.
Theophyllin, Krystallreaktion 292.
Thiobenzamid, Reaktion 458.
Thiocarbonylverbindungen, Reaktion 458.
Thioessigsäure, Reaktion 458.
Thioharnstoff, Reaktion 458.
Thiophenole, Reaktion 458.
Thiosäuren, polarographische Bestimmung 207; neben Proteinen 208.
Thiosulfat, bromacidimetrische Bestimmung 119.
Thorium, Bestimmung in Uraniniten 370.
Thymolphthalein, Verwendung für die titrimetrische Bestimmung von Kohlensäure 123.
Thyroidea (Schilddrüse), Untersuchung 383.
Tierische Gewebe, spektralanalytische Untersuchung 426.
Tierische Organe, spektralanalytische Untersuchung 424.
Tigera, Untersuchung der Gerbstoffe 61.
Tincalconit, Bestimmung der Gesamtborsäure 132.
Titan, Nachweis 254. — Jodometrische Bestimmung 1, 3; polarographische Bestimmung 205; in Zirkon enthaltenden Stählen 290.
Titrationen, acidimetrische 118. — Von gefärbten Lösungen, wie von Weinen 118. — Ursache der Unsicherheit der Endpunktsbestimmung 120. — Einfluß von Mangansalzen bei Gegenwart von Methylorange 120.
Titrationseinrichtung, automatische, zur Bestimmung des Gehaltes von Abwässern an freier Säure, insbesondere für die Papierfabrikation 127.
Titrierkolben mit Nebenbehälter zur Vermeidung des Übertitrierens 127.
p-Toluolsulfochloramin-Natrium siehe Chloramin.
Toxikarol, Farbnachweis 301.
Trichloressigsäure, Krystallreaktionen 291.
Trinkwasser, stufenphotometrische Bestimmung der Salpetersäure 371.
Trocknungspipette für Gase 41.
Trübung, Bestimmung in Säften und Lösungen der Zuckerfabrikation 149.
Tüpfelreaktionen, Herstellung von Dauerpräparaten 349. — Tüpfelreaktion zu quantitativen Schätzungen auf pflanzenphysiologischem Gebiet 353.
Tuffe, vulkanische, Bestimmung der freien kolloiden Kieselsäure 157.
Tyrosin, Farbenreaktion 379.

Übertitrieren, Vermeidung durch Titrierkolben mit Nebenbehälter 127. — Verwendung von Porzellanschalen zur Vermeidung des Übertitrierens 127.
Überzugsmasse, Untersuchung 236.

Ulexit, Bestimmung der Gesamtborsäure 132.
Unlösliches in Gerbextrakten, Einfluß des Niederschlagsvolumens auf die Genauigkeit der Bestimmung 61.
Unterphosphorige Säure, Bestimmung mit Chloramin 326.
Uran, Bestimmung in Uraniniten 370; colorimetrische Bestimmung in uranarmen Erzen 257. — Trennung von Eisen und Vanadin 261.
Uraninite, Mikroanalyse 370.
Urin, Klärung für die Zuckerbestimmung 138.
Uroselectan, Farbreaktion 381.
Urtitersubstanzen, acidimetrische 119.

Vakuumtrocknung in der Mikroanalyse 369.
Vanadin, polarographische Bestimmung 205.
Vanillin, Reaktion 458.
Vaseline, Trennung von Quecksilberamidochlorid 389.
Verbindungen, organische, Nachweis 460. — Aromatische, qualitative Analyse 462. — Binäre, in Pulverform, Untersuchung mit dem Fluorescenzmikroskop 364.
Vergasung. Bestimmung des Äthylenoxyds in Lufträumen und Nahrungsmitteln nach der Vergasung 461.
Vergleichselektroden, Verwendung von Silberelektroden 193.
Verunreinigung fester Systeme 81.
Viscoses Material, Bestimmung der Feuchtigkeit 150.
Vollkornmehl, mikrochemische Bestimmung der Rohfaser 378.
Volumgewicht von Saccharose, Apparat zur Bestimmung 144.
Vorgänge, chemische, Verfolgung in nichtwäßrigen Lösungen 333.
Vulkanische Tuffe, Bestimmung der freien kolloiden Kieselsäure 157.

Waage zur schnellen und einfachen Bestimmung des spezifischen Gewichts 34.
Warmwasserboiler, Korrosionserscheinungen 464.
Wasser, stufenphotometrische Bestimmung, der Salpetersäure 371; der salpetrigen Säure 372; des Ammoniaks 372; des Phosphors 373; von Ferro- und Gesamteisen 374; in Kakaopräparaten 237; in Kohlen und anderen festen Stoffen 369. — Natürliche, Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 360.
Wasserfiltration 306.
Wasserstoff, katalytische Bestimmung mit Hilfe von Kontaktkerzen 341; Bestimmung, in Koksofengasen 106; nach der trocknen Mikrogasanalysenmethode 361. — Mikromethode zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs 362. — Apparat zur Bestimmung 362, 363.
Wasserstoff-Effekt, Wesen und Bedeutung 122.
Wasserstoff-Fehler der Indikatoren 122.
Wasserstoff-Ionen, Bestimmung der Konzentration bei der Bierbereitung 228.
Wasserstoffsuperoxyd, mikrochemischer Nachweis 352. — Bestimmung geringer Mengen 343. — Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat bei Gegenwart von Persäuren gebenden Metallen 346. — Gehalt an Quecksilber 441.
Wein, Bestimmung des Zuckers 56. — Acidimetrische Titration 118. — Klärung für die Zuckerbestimmung 138.
Weinessig, Bestimmung des Jodindex 294.
Weinsäure, Nachweis 460. — Verhalten gegen Mercuriacetat 461.
Weißmehl, mikrochemische Bestimmung der Rohfaser 378.
Wismut, spektralanalytischer Nachweis 432; geringer Mengen Tellur 431; Nachweis, mit Oxychinolinabkömmlingen 436; mit 2,3-Diaminophenazin 279; mit Dimercaptothiodiazol 267; mit Phenyldithiobiazolonsulfhydrat 412. — Elektrolytische Bestimmung 208; in Legierungen 200; in Seleniden 450. — Trennung, von Blei 200; von Quecksilber in arzneilichen Präparaten 391.
Wolfram, Reaktion 279.
Wolframate, Untersuchungen über die einzuhaltenden Bedingungen bei der colorimetrischen Bestimmung 162.
Wolframdrähte für Glühlampen, Bestimmung des Kohlenstoffs 137.
Würze, Bestimmung, des Endvergärungsgrades 227; der Farbtiefe 228.

Xylose, Einfluß von Molybdaten auf das Drehungsvermögen 145.

Yperite siehe Dichloräthylsulfid.

Zäpfchen, mit Gelatine verfertigte, Bestimmung des Quecksilbers 395.

Zement, Bestimmung, der Hydraulfaktoren 155; der Kieselsäure 156; des Gehaltes von abgebundenem Zement an freiem Kalk 157. — Siehe auch Portlandzement.

Zementmörtel, Bestimmung des Gehaltes an freiem Kalk 158.

Zementrohstoffe, Schnellbestimmung der Hydraulfaktoren 155.

Zink, mikrochemischer Nachweis 353; spektralanalytischer Nachweis geringer Mengen Arsen 431; Nachweis, mit Dithizon 131; mit Oxychinolinabkömmlingen 436; im Pflanzenmaterial 348. — Elektrolytische Bestimmung 195, 208; von Blei 130. — Makroelektroanalyse 196. — Trennung, von Mangan, Nickel und Kobalt 276; von Aluminium 273.

Zinkoxyd, Mikroreaktion 347.

Zinksulfid, Fällungsbedingungen 273.

Zinkverbindungen, Einfluß von Pyridin auf die Zersetzungsspannung 205.

Zinn, Reaktion 279. — Elektrolytische Bestimmung 208; von Blei 130; in Legierungen 198, 199; in Eisen und Stahl 280, 283, 288; in Bronze 287; in Messing 287. — Trennung, von Kupfer 287; von Kupfer und Zink 287; von Blei 287; von Antimon 287; von Eisen 288. — Anwendung von Natriumhyposulfit zur Trennung von anderen Metallen 285.

Zirkon, Nachweis mit Oxychinolinabkömmlingen 435, 436. — Bestimmung in Stählen 289.

Zucker, Bestimmung 138; polarographische Bestimmung 207; in Honig 207; in glucosehaltiger Schokolade 238; in Kakaopräparaten 237; in Spirituosen und Säften 141; reduzierende, Bestimmung 51; in rohem und raffiniertem Zucker 51; in Lebensmitteln 52; in Sirupen, Blut, Cerebrospinalflüssigkeiten, Milch und Harn 53; in Wein 56. — Klärung von Pflanzensäften, Wein, Urin oder Milch für die Zuckerbestimmung 138. — Verhalten von Phenolphthalein und Methylorange bei der Zuckeroxydation in jodalkalischer Lösung 139. — Untersuchung und Eigenschaften der Fehlingschen Lösung 140. — Vereinfachungen zur Herstellung alkalischer Kupferlösung und zur Ausführung der Methode nach Bertrand 140. — Standardmuster Elsdorf und ihre Anwendung in der Zuckeranalyse 150.

Zuckerfabrikation, Bestimmung der Trübung in Säften und Lösungen 149. — Verwendung von Melasse als Grundlösung zum Studium der Adsorption in der Zuckerfabrikation 149. — Filtration und Einfluß des p_H-Wertes 149.

Zuckergemische, Bestimmung der Ketosen 138.

Zuckerlösungen, Nachweis der Fructose 146.

Zuckerrohrsäfte, Bestimmung der Saccharose 143.

Zuckersiederei. Bestimmung der Chloride in den Produkten der Zuckersiedereien 148.

Zuckersirup, Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Aschegehalt 150.

Zuckerwerk, Bestimmung des Rohrzuckers 143.

Zugfestigkeit, Bestimmung in Sorelzement 159.

Zusatzschokolade, Untersuchung 237.

3 8198 313 602 839
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO